Rok V. marzec 1947 Nr 3

PRZEGLĄD CHEMICZNY

organ

Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego w Polsce

oraz

Centralnego Zarządu Przemysłu Chemicznego w Polsce

miesięcznik

Treść numeru:

Redakcja i Administracja

Gliwice Politechnika

„PRZEGLĄD CHEMICZNY"

REVUE CHIMIQUE MENSUELLE

éditée par

l'Association des Ingénieurs et Techniciens de l'Industrie Chimique en Pologne

et

Direction Centrale de l'Industrie Chimique en Pologne

Année V **Mars 1947** **№ 3**

TABLE DES MATIÈRES

Redaction: GLIWICE, Ecole Polytechnique Silésienne
Haute Silésie P o l o g n e.

Rok V. marzec 1947 Nr 3

PRZEGLĄD CHEMICZNY

organ
Stowarzyszenia Inżynierów i Techników
Przemysłu Chemicznego w Polsce
oraz
Centralnego Zarządu Przemysłu Chemicznego w Polsce

INŻ. WŁODZIMIERZ BOBROWNICKI
Gliwice

Fabryka kwasu siarkowego i cementu z anhydrytu w Wolfen*)

La fabrique d'acide sulfurique et de ciment à partir de l'anhydrite à Wolfen.

Z czterech fabryk, wytwarzających kwas siarkowy z gipsu, pierwsza powstała w Leverkusen, następna w Billingham, trzecia w Miramas koło Marsylii, czwarta zaś w Wolfen w Saksonii.

W Wolfen znajdują się dwa piece oraz cztery aparaty kontaktowe zainstalowane w 1938 r., zaś dalsze dwa piece oraz cztery aparaty kontaktowe w 1942 r. Fabryka jest wysoce nowoczesna, dobrze rozplanowana, porządnie budowana i zupełnie nieuszkodzona działaniami wojennymi. Podobnie jak fabryki w Leverkusen oraz Billingham, również i Wolfen pracuje na anhydrycie. Proces opiera się na redukcji siarczanu wapnia węglem; przebiega ona w temperaturze 1200° C, według równania:

$$CaSO_4 + \frac{1}{2}C = CaO + SO_2 + \frac{1}{2}CO_2.$$

Stosując dodatek gliny, otrzymuje się cement w miejsce małowartościowego wapna, a reakcja przebiegająca wówczas w 1400° C wyrazić się daje równaniem:

$$CaO + \frac{1}{8}(Al_2O_3 \,.\, 2SiO_2) = \frac{1}{4}(3CaO \,.\, SiO_2) + \frac{1}{8}(2CaO \,.\, Al_2O_3).$$

W praktyce stosuje się wyższy stosunek $SiO_2 : Al_2O_3$, oraz dodaje się nieco Fe_2O_3, jako topnika.

Jako surowców używa się anhydrytu, gliny, piasku, koksu i wypałków pirytowych. Glinę składa się na otwartej hałdzie, z której czerpakiem napełnia się zasobnik obsługujący dwie suszarki bębnowe. Suszenie gliny odbywa się w 120 — 150° przy użyciu gazu generatorowego. Suszenie usuwa całą wodę hygroskopijną, której glina zawiera około 20%.

Po wysuszeniu glina wykazuje następujący skład:

H_2O (związana)	około 10%	
SiO_2	49 — 53%	
Al_2O_3	30 — 35%	(w tym ok. 4% TiO_2)
Fe_2O_3	około 3%	
CaO	około 1%	

Wysuszoną glinę, łącznie z pyłem z komory odpylającej gazy spalinowe odprowadza się z suszarki do zasobników surowcowych.

Anhydryt, o granulacji do 50 mm, przychodzi z kopalni w specjalnych wagonach, wyładowywanych do zasobnika obsługującego urządzenia przemiałowe, składające się z łamacza młotowego o wydajności 50 — 60 t/godz. i młyna Symona o wydajności 90 t/godz. Po rozdrobnieniu anhydryt o granulacji 20 — 30 mm przeprowadza się do zasobnika. Instalacja przemiałowa posiada również suszarnię o wydajności 100 — 120 t/h, w której w razie potrzeby suszy się anhydryt przed rozdrabnianiem.

*) Według raportu „British Intelligence Objectives Subcommitee". BIOS Target Nr 22/1 (j).

Anhydryt wysuszony posiada następujący skład:

H_2O	0,2 — 3,0%
$CaSO_4$	96,5 — 99,5%
SiO_2	0,1 — 0,2%
MgO	0,1 — 0,2%

Piasek wysuszony i odsiany od części grubszych (powyżej 30 mm) wykazuje skład następujący:

SiO_2	89 — 94%
Al_2O_3	4 — 6%
CaO	0,5 — 2%

Gdy surowce nie zawierają wymaganej ilości żelaza, dodaje się je w formie wypałków pirytowych i to w ilości 0,5—0,8% surowej mączki. Wypałki suszone zawierają:

SiO_2	1,0 — 3,0%
Fe_2O_3	92,0 — 96,0%
SO_3	1,0 — 3,0%

Koks stosowany jest jako miał o granulacji 0—10 mm; początkowo używano koksu z Zagłębia Ruhry później zaś koksu górnośląskiego. Koks z Zagłębia Ruhry miał skład następujący:

H_2O	8 — 16%	
C	78 — 80%	w substancji
Popiół	10 — 15%	wysuszonej

Wartość opałowa 6800—7200 kcal.
Analiza popiołu wykazuje:

SiO_2	35 — 45%
Al_2O_3	20 — 30%
Fe_2O_3	15 — 20%
CaO	6 — 10%
SO_3	4 — 8%

Do opału pieców obrotowych stosuje się węgiel brunatny w miale (pozostałość na sicie o 4900 oczkach /cm² wynosi 15—20%). Wyładowywanie z wagonów i transport do odnośnego zasobnika odbywa się pneumatycznie. Analiza węgla brunatnego przedstawia się następująco:

H_2O	12 — 15%
C	54 — 56%
Popiół	10 — 12%
Części lotne	ca 40%

Wartość opałowa 4900—5100 kcal.
Popiół zaś wykazuje następujący skład:

SiO_2	8 — 15%
Al_2O_3	7 — 16%
Fe_2O_3	2 — 3%
CaO	25 — 45%
SO_3	25 — 40%

Z surowców należy wymienić jeszcze gips, który w ilości 2—3% dodaje się przy mieleniu klinkieru, a to dla regulacji czasu wiązania cementu; gips ten ma skład następujący:

H_2O	18 — 22%
$CaSO_4$	76 — 82%
$CaCO_3$	0 — 8%

Surowce po wysuszeniu i rozdrobnieniu przechowuje się w trzech grupach zasobników po pięć w każdej grupie. Dwa zasobniki w każdej grupie przeznaczone są na anhydryt, jeden na glinę, jeden na piasek. Przy pomocy wag automatycznych dozuje się odmierzone ilości każdego z surowców na taśmę transportową, prowadzącą do młynów. Instalacja przemiałowa składa się z trzech młynów, z tych dwa o wydajności 16 t/godz. i jeden o wydajności 36—40 t/godz. Z młynów mączkę transportuje się ślimakiem i elewatorem do silosów zasilających piec obrotowy. Pył zbierający się w komorach odpylających, jak i rurociągach za piecami obrotowymi, a różniący się tylko o 1—2% niższą zawartością węgla, dodawany jest do mączki surowej; ilość jego stanowi około 12% całej mączki. Skład mączki surowej:

Anhydryt	ok. 78 %
Sucha glina	9,6%
Suchy piasek	4,8%
Wypadki pirytowe	0,8%
Miał koksowy	6,8%

Analiza mączki surowej wykazuje:

H_2O	0,5 — 1,0%
C	4,5 — 5,0%
SiO_2	8,0 — 10,0%
Al_2O_3 (+ TiO_2)	3,5 — 4,5%
Fe_2O_3	1,2 — 1,5%
CaO	30,0 — 32,0%
SO_3	45 — 47 %
MgO do	0,2%

Na sicie 4900 pozostaje 8—10%.

Do wypalania mączki surowej służą cztery piece obrotowe o długości 70 m, średnicy zewnętrznej 3,2 m; wymurowanie stanowi warstwa cegły ogniotrwałej grubości 20 cm. Strefa ogniowa na długości 10 m; wymurowana jest cegłą magnezytową marki „Radex" lub „Ankral". Pozostała część pieca wymurowana jest cegłą ogniotrwałą marki „Didier U. Emges I" lub „Durex". Piec obrotowy posiada 3,5% nachylenia.

Klinkier wychodzi z pieca przez chłodnik. W środkowej części pieca wbudowane są występy z cegły ogniotrwałej, mające za zadanie ułatwić wymianę cieplną między gazami spalinowymi, a materiałem. Mączka posuwa się przez piec w przeciwprądzie do gazów spalinowych; w miej-

scu, w którym wchodzi mączka do pieca, temperatura wynosi 520 — 600° C, przy 900° zaczyna się redukcja; wypalanie klinkieru następuje w strefie ogniowej w temperaturze około 1400°. Materiał przebywa w piecu 6 — 7 godzin, piec robi 40 obrotów na godzinę. Ruch pieca jest kontrolowany przez analizę gazów wylotowych, którą przeprowadza się aparatami Orsata, oznaczając CO_2, SO_2 i O_2. Reguluje się ruch przez odpowiednie dozowanie węgla brunatnego do palników oraz przez regulację ciągu. W piecu utrzymuje się atmosferę słabo utleniającą. Przez dodawanie wtórnego powietrza, przy pomocy dmuchawy umieszczonej na piecu i obracającej się wraz z nim, jest się w możności wprowadzać dodatkowe ilości powietrza, w razie gdyby w piecu powstała atmosfera redukcyjna, co mogłoby prowadzić do wytwarzania się S i H_2S. Przy normalnym ruchu pieca i pełnym ładunku otrzymuje się w jednej godzinie 1400 m³ gazu o następującym składzie:

7,5 do 8,5%	objęt.	SO_2
0,8 do 1,6%	objęt.	O_2
16 do 20 %	objęt.	CO_2

Ta ilość gazu odpowiada 100 t SO_3 na dobę i piec. Gaz wycodzący z pieca z temperaturą 520—600° C odpyla się w pierwszym stopniu w cyklonach z blachy żelaznej, skąd wychodzi z temperaturą 300 — 370° C, a następnie w odpylaczach elektrostatycznych, gdzie następuje oziębienie gazu do temperatury 220 — 300° Gazy zawierają 80 — 90 g H_2O na m³ oraz drobne ilości SO_3 (dawniejszy pomiar wykazywał 0,6 g SO_3 na m³ gazu). Również drobne ilości tlenków azotu znajdują się w gazie, na co wskazuje ich obecność w kwasie siarkowym (0,02% tlenków przeliczonych na NO). Jak długo temperatura utrzymuje się około 300°, niema obawy o korozję w instalacji odpylającej. Klinkier wychodzi z chłodników z temperaturą około 250° C. Skład klinkieru jest następujący:

SiO_2		20 — 22 %
Al_2O_3		8 — 9 %
Fe_2O_3		2,3 — 2,8%
CaO		65 — 67 %
SO_3	około	2%

Przy pełnym naładowaniu piec przerabia około 250 t mączki surowej na dobę dając około 100 t SO_3 i 120 — 125 t klinkieru. Zużycie węgla wynosi 1700 — 1800 kcal/kg klinkieru. Do przemiału cementu służą dwa młyny o zdolności przemiału 8 t/godz. i jeden o 16 t/godz.

Po przejściu przez odpylacz elektrostatyczny gazy prowadzi się do pustej wieży ołowianej, wyłożonej cegłą o średnicy 4,5 m, a wysokości 9 m, w której schładzają się one do temperatury 50 — 60°. Cyrkulująca w tej wieży ciecz, zawierająca SO_2, schładzana jest w sześciu chłodnikach o 25 m² powierzchni chłodzącej każdy. Obieg cieczy zapewnia pompa z twardego ołowiu. Dalsze schładzanie gazu odbywa się w wieży chłodzącej Nr I, zbudowanej również z materiału ceramicznego z płaszczem ołowianym o średnicy 3,8 m i wysokości 9 m. Wypełnienie wieży o objętości 44 m³ stanowią w dolnej części pierścienie 60 × 60 × 4 mm, w górnej zaś pierścienie 35 × 35 × 4 mm; ciecz utrzymywana w obiegu przy pomocy pompy ołowianej schładzana jest w pięciu chłodnikach ołowianych o łącznej powierzchni chłodzącej 200 m². Końcowe schładzanie gazu odbywa się w wieży chłodzącej Nr II, identycznej w wymiarach z wieżą Nr I, wypełnionej takimi samymi pierścieniami z tą tylko różnicą, że pierścienie są ułożone bezładnie. Gazy schładza się tu do temperatury 22 — 35° C. Dwie starsze jednostki zamiast tych dwu wież, posiadają płóczki Strödera. Końcowe oczyszczanie gazu odbywa się w odpylaczach elektrostatycznych na mokro. Odpylacz pracuje przy małym podciśnieniu wynoszącym 100 mm słupa wody. Po opuszczeniu odpylacza gazy rozcieńcza się powietrzem tak, by wprowadzić tlen w ilości potrzebnej do utlenienia SO_2; stosunek $O_2 : SO_2$ ma wynosić nie mniej jak 1,8.

Suszenie gazu odbywa się w dwu stopniach: w pierwszym gaz przechodzi przez skruber żelazny wyłożony cegłą kwasotrwałą i wypełniony pierścieniami o wymiarach 25 × 25 × 3 mm; średnica wieży wynosi 4,5 m, zaś wysokość 8,2 m, objętość wypełnienia 71 m³. Suszenie odbywa się przy pomocy cyrkulującego kwasu siarkowego o steżeniu 96%. Stężenie kwasu kontrolowane jest automatycznym analizatorem.

Pompa o wydajności 100 m³/godz. zapewnia cyrkulację kwasu przez skruber i chłodniki z żelaza lanego o powierzchni chłodzącej 55 m². Końcowe osuszanie ma miejsce w następnym skruberze o takich samych wymiarach i tak samo pracującym. Po osuszeniu gaz zawiera 0,03—0,2 g H_2O w m³. Spadek ciśnienia po każdym ze skruberów wynosi 35—45 mm słupa wody. Porwane przez gaz cząsteczki cieczy usuwa się w filtrze z waty szklanej. Za skruberami znajduje się dmuchawa, która wytwarza ciąg w poprzedzającej ją aparaturze i tłoczy gazy do dalszych aparatów.

Przetłoczone przez dmuchawę, oczyszczone, wysuszone i wzbogacone w tlen, przez rozcieńczanie powietrzem, gazy (14.000 m³ na godz. i piec cementowy) są co godzinę analizowane. Przez do-

dawanie powietrza utrzymuje się zawartość SO_2 w granicach od 4,4 do 5,5%. Każdy piec cementowy obsługiwany jest przez 2 grupy aparatów kontaktowych. Każda grupa składa się z podwójnego wymiennika ciepła o średnicy 2,35 m, wysokości 4,5 m i powierzchni ogrzewalnej 2×825 m², oraz jednego aparatu kontaktowego o średnicy 4,0 m i wysokości 7,25 m. Kataliza odbywa się w trzech stopniach, w pierwszym i trzecim stopniu masa kontaktowa spoczywa na półkach, w drugim umieszczona jest w rurkach. Gaz podgrzany w wymiennikach ciepła do temperatury 280—320° C, podgrzewa się w dalszym ciągu już w samym aparacie kontaktowym opływając z zewnątrz rurki zawierające masę katalityczną. Na pierwszy kontakt wchodzi gaz z temperaturą około 490°, po pierwszym kontakcie temperatura wzrasta do blisko 570°, osiągając 80% przemianę, opuszcza drugi kontakt umieszczony w rurkach z temperaturą ca 435° C i przemianą 95% i w końcu po trzecim kontakcie przy temperaturze ca 445° C osiąga przemianę 97,2%. Gaz po katalizie oziębia się w wymienniku ciepła do temperatury 160—180° C. Temperatura w poszczególnych miejscach aparatu kontrolowana jest przyrządami rejestrującymi.

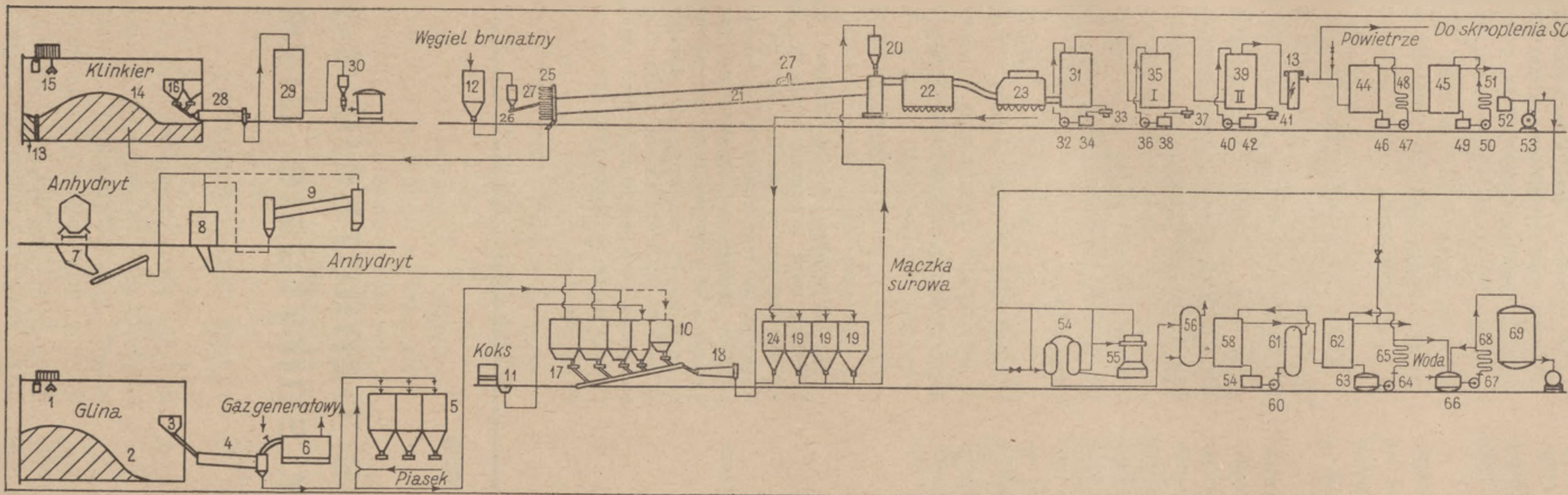
Wychodzący z wymiennika ciepła gaz chłodzi się w dalszym ciągu w przeponowej chłodnicy powietrznej o powierzchni chłodzącej 54 m², chłodzące powietrze płynie w przeciwprądzie do strumienia gazu. Schłodzony w ten sposób gaz wchodzi następnie do wieży oleum o średnicy 3,3 m i wysokości 6,9 m. Wieża sporządzona z wyłożonej cegłą blachy żelaznej, wypełniona jest 30 m³ pierścieni o wymiarach 25×25×3 mm. Pompa z żelaza lanego tłoczy na wieże ciecz zraszającą przez chłodnicę rurkową o powierzchni chłodzącej 240 m². Temperatura oleum nadawanego na wieże wynosi około 45°, zaś odpływającego 55—60°. Stosownie do żądania wytwarza się oleum 30%, 26% lub 20%. Stężenie oleum jest stale kontrolowane przy pomocy rejestrującego analizatora. Kwas siarkowy produkuje się w dalszej wieży identycznej tak co do wymiarów, jak i wypełnienia z wieżą oleum. Pompa z żelaza lanego nadaje ciecz zraszającą na wieże przez chłodnik obciekowy o powierzchni chłodzącej 156 m². Kwas o żądanym stężeniu otrzymuje się przez dozowanie 96-procentowego kwasu z urządzenia osuszającego lub wody do zbiornika zasilającego pompę. Część kwasu wyprodukowanego przesyłana jest do urządzeń osuszających celem utrzymania stężenia kwasu suszącego na wysokości 96%. Wyprodukowany kwas siarkowy zawiera 0,001—0,003% Fe oraz 0,02% tlenków azotu (w przeliczeniu na NO) powstających przy spalaniu węgla brunatnego. Gazy po absorbcji zawierają 3 g SO_3 i 5 g SO_2 na m³. Tak oleum jak i kwas siarkowy magazynowane są w pięciu zbiornikach żelaznych.

Uruchomienie instalacji odbywa się w następujący sposób: Piec obrotowy po załączeniu go bezpośrednio do komina, rozgrzewa się gazem generatorowym i gdy ściany zaczną się już żarzyć obraca się go co dwie godziny o 90°. Gdy temperatura osiągnie 800 do 1000° C, co następuje po upływie 12 godzin, zaczyna się opalanie pieca pyłem węglowym, przy czym początkowo pył spala się pulsującym płomieniem. W tej fazie uruchomienia instalacji zwiększa się obroty pieca (1 obrót na 2,5 minuty). Temperatura zaczyna już szybko rosnąć szczególnie, gdy zasuwa, prowadząca do komina jest na tyle otwarta, by zawartość tlenu u góry pieca nie przewyższała 1%.

Gdy temperatura strefy ogniowej dojdzie do 1300° C, zaś temperatura u góry pieca osiągnie 400—450° C zaczyna się zasilanie pieca mączką surową w ilości 6 t na godzinę. Po upływie 2,5 do 3 godzin temperatura strefy ogniowej leży między 1330° C a 1400° C; analiza gazów zaczyna wskazywać na zapoczątkowanie reakcji. Przez regulację ciągu przy pomocy zasuwy, oddzielającej piec od komina jak i też przez regulację dopływu węgla do palnika, utrzymuje się zawartość tlenu w gazie w wysokości 0,5%. Gdy temperatura strefy ogniowej dojdzie do 1400° C, zaprzestaje się dalszego podgrzewania pieca gazem generatorowym i gdy analiza gazów wskaże, że reakcja przebiega zadawalniająco, przyspiesza się ruch pieca tak, by jeden obrót przypadał na 1,5 do 2 minut. Moment ten następuje po 5 do 8 godz. W tym okresie czasu odbiera się pierwszy klinkier, który jednak nie jest jeszcze całkowicie wypalony. Gdy piec już w sposób stały wytwarza SO_2, przerzuca się gazy na dmuchawę i system kontaktowy, uruchamiając poprzednio cyrkulację na wieżach myjących, suszących i absorbcyjnych, oraz mokre odpylanie elektrostatyczne.

Przełączenie gazów odbywa się w sposób następujący: Otwiera się zasuwę do odpylacza elektrostatycznego, załącza dmuchawę nastawiając przypływ na 6 — 8000 m³/godz., gazów nie wprowadza się jeszcze na urządzenia kontaktowe lecz bocznikiem odpuszcza do komina. Tymczasem zamyka się zasuwę między piecem a kominem pomocniczym oraz zaślepia to połączenie. Przez załączenie wentylatora umieszczonego na piecu cementowym wyregulowuje się zawartość tlenu w gazie tak, by gaz na stronie tłoczącej dmuchawy zawierał 4% SO_2 i 8% O_2. Gaz o takim skła-

FABRYKA KWASU SIARKOWEGO I CEMENTU w WOLFEN.



1. *Czerpak,* 2. *Magazyn gliny,* 3. *Zasobnik,* 4. *Suszarka,* 5. *Zasobniki na glinę i piasek,* 6. *Instalacja odpylająca,* 7. *Zasobnik anhydrytu,* 8. *Rozdrabnianie anhydrytu,* 9. *Suszarka anhydrytu,* 10. *Zasobniki na anhydryt, glinę, koks i piasek,* 11. *Magazyn koksu,* 12. *Zasobniki na węgiel brunatny,* 13. *Gips,* 14. *Magazyn klinkieru,* 15. *Czerpak,* 16. *Zasobnik dla młyna cementowego,* 17. *Automatyczne wagi,* 18. *Młyn mączki surowej,* 19. *Zasobniki mączki surowej,* 20. *Zasobnik pieca obrotowego,* 21. *Piec obrotowy,* 22. *Komora odpylająca,* 23. *Odpylanie elektrostatyczne,* 24. *Zasobnik na pył z urządzeń odpylających,* 25. *Chłodniki klinkieru,* 26. *Dmuchawa dla pyłu węglowego,* 27. *Wentylator,* 28. *Młyn cementowy,* 29. *Zasobnik cementu,* 30. *Urządzenia do pakowania cementu,* 31. *Wieża pusta,* 32. *Pompa,* 33. *Chłodnik,* 34. *Zbiornik,* 35. *Wieża chłodząca I.,* 36. *Pompa,* 37. *Chłodnik,* 38. *Zbiornik,* 39. *Wieża chłodząca II.,* 40. *Pompa,* 41. *Chłodnik,* 42. *Zbiornik,* 43. *Mokry odpylacz elektrostatyczny,* 44. *Wieża susząca I.,* 45. *Wieża susząca II.,* 46. *Zbiornik,* 47. *Pompa,* 48. *Chłodnik obciekowy,* 49. *Zbiornik,* 50. *Pompa,* 51. *Chłodnik obciekowy,* 52. *Filter,* 53. *Dmuchawa,* 54. *Wymiennik ciepła,* 55. *Konwerter,* 56. *Chłodnik powietrzny,* 57. *Wentylator,* 58. *Wieża oleum,* 59. *Zbiornik oleum,* 60. *Pompa,* 61. *Chłodnik,* 62. *Wieża absorbcyjna,* 63. *Zbiornik,* 64. *Pompa,* 65. *Chłodnik obciekowy,* 66. *Rozcieńczanie kwasu stężonego,* 67. *Pompa,* 68. *Chłodnik obciekowy,* 69. *Zbiornik.*

dzie wprowadza się do aparatów kontaktowych, które zostały już poprzednio podgrzane gorącym powietrzem. Podgrzewanie to przerywa się z chwilą, gdy masa kontaktowa na pierwszej półce osiągnie temperaturę 480—500°, zaś masa na drugiej półce dojdzie u wejścia do 380° C.

Jako katalizatora używa się kontaktu wanadowego w dwóch rodzajach. Próbka pobrana na miejscu badana w laboratorium w Anglii, wykazała zupełnie normalną aktywność. Zawartość V_2O_5 wynosiła w próbce 8,9%.

W kalkulacji uważa się klinkier jako produkt uboczny. Wartość klinkieru otrzymuje się, odejmując od ceny sprzedażnej cementu koszty przeróbki klinkieru na cement, następnie amortyzację, oprocentowanie kapitału, koszty opakowania i sprzedaży oraz zysk. Całkowity koszt własny z amortyzacją i oprocentowaniem kapitału wynosi 75 RM za 1 t SO_3 w kwasie siarkowym, w tym klinkier figuruje z wartością 25 RM na 1 t SO_3, tak, że koszt własny SO_3 w kwasie siarkowym wynosi 50 RM za 1 t, co w przeliczeniu na monohydrat daje 40,81 RM za 1 t. Koszt własny 1 t cementu wynosi 25,16 RM.

Na 1 t cementu używa się:

klinkieru	979 kg
gipsu	21 kg
pary	9 kg
prądu	35,5 Kwh
robocizny	0,13 roboczo/godz.
naprawy	0,83 RM

Na 1 t SO_3 w kwasie siarkowym zużywa się:

anhydrytu	1956 kg
koksu	154 kg
piasku	134 kg
gliny	321 kg
wypałków pirytowych	10 kg
miału węgla brunatnego	243 kg
miału węgla kamiennego	119 kg
gazu generatorowego	56 m³
pary	42 kg
prądu	163 Kwh
wody	33 m³
robocizny	2,18 roboczo/godz.
naprawy	14,4 RM

Kalkulacja przeprowadzona na podstawie wyżej podanych cyfr zużycia, oraz przedwojennych cen surowców, energii i robocizny daje w wyniku

około 31 zł za t SO_3

bez uwzględnienia kosztów napraw i amortyzacji. Daje to w przeliczeniu na monohydrat

około 25 zł za t H_2SO_4.

Doliczając amortyzację w wysokości 5 zł oraz koszty utrzymania w wysokości 13 zł, otrzymamy jako koszt własny

około 43 zł za t H_2SO_4,

co wskazuje, że kwas siarkowy otrzymywany z gipsu wytrzymuje konkurencję z kwasem komorowym lub kontaktowym opartym o piryty.

RÉSUMÉ

La description de la fabrique d'acide sulfurique à Wolfen, selon le compte rendu de „BIOS". Le processus est basé sur la réduction de l'anhydrite par le coke à 1400° C au four rotatif d'une longueur de 70 m. avec addition d'argile et d'oxyde de fer. Le traitement d'environ 250 t. de poudre est réalisé en 24 h. par l'emploi de ce four avec un rendement d'environ 100 t. de SO_3 et de 120—125 t. de ciment fondu. L'auteur arrive à la conclusion que l'acide sulfurique obtenu par cette méthode à partir du gypse peut rivaliser avec celui à base de pyrite.

INŻ. ANTONI FEILL i MGR MIECZYSŁAW MYSONA
Akademia Handlowa, Kraków.

Turbidometryczne oznaczanie acetonu w spirytusie drzewnym

Le dosage turbidométrique de l'acétone dans l'esprit de bois.

Przy oznaczaniu acetonu metodą Krämera, opierającej się na reakcji

$$CH_3CO.CH_3 + 6\,J + 4\,NaOH = $$
$$= CHJ_3 + CH_3COONa + 3\,NaJ + 3\,H_2O,$$

zauważyliśmy, że wydzielający się podczas reakcji jodoform przez dłuższy czas utrzymuje się w płynie, jako zawiesina. Naprowadziło nas to na myśl, że zjawisko wspomniane można będzie wykorzystać do ilościowego oznaczania acetonu sposobem turbidometrycznym. Badanie przeprowadziliśmy przy pomocy kolorymetru fotoelektrycznego. W przyrządzie tym komórka fotoelektryczna jest połączona z miliamperometrem, którego wskazówka wychyla się tym bardziej, im więcej prc

mieni świetlnych z żarówki elektrycznej przejdzie przez zbiornik z badanym płynem, czyli im więcej promieni padnie na fotoelektryczną komórkę. W pierwszym rzędzie należało ustalić warunki, przy których jednakowe ilości acetonu, zamienionego na jodoform reakcją Krämera, spowodują jednakowe wychylenia wskazówki miliamperometru podczas prześwietlania w fotometrze.

Na szeregu doświadczeń ustaliliśmy, że należy zachować ściśle następujące warunki:

1. Badany płyn może zawierać najwyżej 0,01% acetonu. W wypadku większej koncentracji powinien być odpowiednio rozcieńczony, gdyż przy nadmiernie zgęszczonych zawiesinach jodoformu pomiar turbidometryczny jest utrudniony.
2. Najkorzystniej jest używać odczynników o następującej koncentracji:
   NaOH, jako roztwór $^1/_2$ normalny,
   Jod w jodku potasu: 4 g J, 20 g KJ w 1000 cm^3 H_2O.
3. Ponieważ zbiorniczek naszego fotometru miał pojemność 90 cm^3, przygotowaliśmy tyleż płynu do badania w poniższy sposób. Do kolbki miarowej o pojemności 100 cm^3 wlewa się kolejno 30 cm^3 badanego roztworu acetonu, 30 cm^3 roztworu jodu w KJ i 30 cm^3 roztworu $^1/_2$ n NaOH; całość miesza się przez krótkie wstrząśnięcie, pozostawia na 5 minut w spokoju, po tym czasie wstrząsa się krótko poraz wtóry, wlewa do zbiorniczka i prześwietla w fotometrze.
4. Przy pomocy opornicy należy przed rozpoczęciem badania nastawić wychylenia wskazówki miliamperometru na cyfrę 100, przy prześwietlaniu zbiorniczka napełnionego wodą destylowaną.

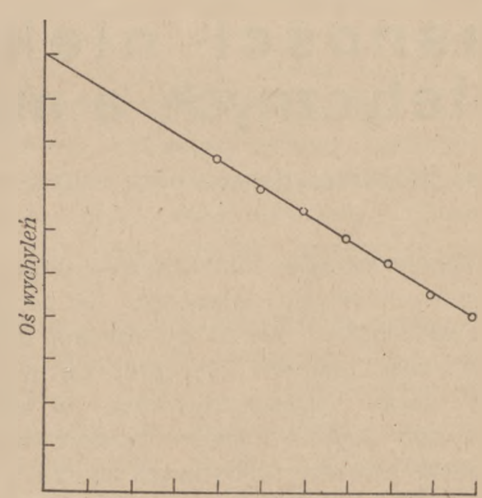
Przy zachowaniu wymienionych warunków otrzymaliśmy ściśle jednakowe wychylenia wskazówki miliamperometru podczas prześwietlania zawiesin jodoformu, wytrąconych z płynów zawierających jednakowe ilości acetonu. Używaliśmy do tych doświadczeń wodnych roztworów acetonu o stężeniach od 0,01% do 0,004%.

Podstawowy roztwór sporządziliśmy rozpuszczając 1 gram czystego acetonu w wodzie w kolbie miarowej o pojemności 1000 cm^3. Z tego podstawowego roztworu przyrządziliśmy próby standartowe o stężeniach acetonu 0,010, 0,009, 0,008, 0,007, 0,006, 0,005 i 0,004%. Biorąc te próby kolejno do badania turbidometrycznego, ustaliliśmy wychylenia wskazówki miliamperometru, podane w tabeli.

Tabela wychyleń wskazówki miliamperometru

Stężenia acetonu w %	Wychylenia wskazówki w MA
0,010	42
0,009	47
0,008	54
0,007	60
0,006	66
0,005	71
0,004	78
0,000	100

Jak widać z tabeli, różnica wychyleń miliamperometru, obliczona z otrzymanych pomiarów, przypadająca na 0,001% wynosi przeciętnie 6 MA. Odczytując na skali miliamperometru z dokładnością ± 0,5 MA, popełnić możemy błąd ± 0,08%. Ponieważ zachodzi ścisły związek pomiędzy koncentracją acetonu i wychyleniem wskazówki, przeto dla uzupełnienia tabeli możemy się posługiwać interpolacją lub wykresem.



Opisaną metodę spróbowaliśmy zastosować do oznaczania zawartości acetonu w spirytusie drzewnym. Przystępując do oznaczania acetonu w spirytusie drzewnym handlowym, zawierającym zawsze mniej niż 10% acetonu, rozpuściliśmy go w wodzie w stosunku 1 : 1000. Chcąc badać całkiem surowy spirytus drzewny zawierający nawet powyżej 25% acetonu, należałoby go rozpuścić w wodzie w stosunku 1 : 3000. Po wytrąceniu zawiesiny jodoformu w odpowiedniej próbce, zbadaliśmy płyn turbidometrycznie i porównując uzyskane wychylenia wskazówki miliamperometru z tabelą, względnie z wykresem, oznaczyliśmy zawartość acetonu w spirytusie drzewnym. Przy ba-

daniu przygotowanej próbki spirytusu drzewnego wskazówka miliamperometru wychyliła się do cyfry 60, co na naszym wykresie odpowiada stężeniu acetonu 0,0070%. Uwzględniając tysiąckrotne rozcieńczenie próbki, stwierdziliśmy w badanym spirytusie zawartość 7,0% acetonu. Analizując ten sam spirytus metodą Krämera, wykryliśmy w nim 7,2% acetonu.

Podana przez nas metoda oznaczania acetonu posiada cały szereg zalet. Gdy raz sporządzimy wzorcową tabelę lub wykres wychyleń wskazówki miliamperometru dla posiadanego kolorymetru fotoelektrycznego, wówczas stwierdzenie zawartości acetonu w spirytusie drzewnym nie zajmuje więcej niż 10 minut czasu. Jest to więc metoda wielokrotnie szybsza od metody Krämera, oszczędniejsza od niej, dająca dobre wyniki. Z powodzeniem może być stosowana przy handlowych i skarbowych badaniach spirytusu drzewnego.

Instytut Towaroznawczy Akademii Handlowej w Krakowie.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont élaboré un rapide procédé turbidométrique, destiné à remplacer la pénible méthode volumétrique de Krämer du dosage de l'acetone dans l'esprit de bois. Le degré du trouble, apparaissant dans le liquide par suite du dégagement de l'iodoforme, formé au cours de la réaction, est évalué à l'aide d'un colorimètre photoélectrique. Il a été établi que seules les solutions d'une teneur en acetone inférieure à 0,01% conviennent au dosage par cette méthode. Les réactifs utilisés: une solution de $NaOH^{1}/_{2}N$ et une solution de 4 g. d'iode et 20 g. Kl dans 1 litre d'eau. La solution à analyser, convenablement diluée, ainsi que celles de lessive et d'iode sont introduites en raison de 30 cc chacune dans un ballon à jauger d'une capacité de 100 cc. Au bout de 5 minutes la liqueur est examinée au colorimètre, en se servant, à titre de comparaison, d'eau distillée se trouvant dans une autre cuve. Le résultat est dechiffré à l'aide d'un diagramme de comparaison, étalonné.

PROF. DR STANISŁAW PILAT (†) i INŻ. WŁODZIMIERZ KISIELOW
Politechnika Śląska, Gliwice.

Własności niektórych sulfonianów syntetycznych a mydła sulfonowe z nafty

Sur les propriétés de quelques acides sulphoniques synthétiques et des sulphonates préparés du kérosine.

Wydzielenie kwasów sulfonowych z odpadków rafinacyjnych przemysłu naftowego, w szczególności z kwasu odpadkowego po rafinacji olejów smarowych, było tematem kilku prac ś.p. prof. S Pilata i jego współpracowników. W wyniku tych prac pod Jego kierunkiem przeprowadzony został podział kwasów sulfonowych na cztery grupy charakterystyczne (1,2), oraz opracowana była metoda przeróbki kwasu odpadkowego, która znalazła zastosowanie przemysłowe. Pochodne sulfokwasów naftowych zostały wykorzystane dla wyrobu środków farmaceutycznych (3) i pieniących (4). Dalsze badania szkoły śp. Pilata doprowadziły do opracowania metody analitycznej rozdzielenia beta-sulfokwasów od kwasów naftenowych i olei mineralnych (5), oraz do stwierdzenia w ługach odpadkowych obecności kwasów fenolosulfonowych, charakteryzujących się reakcją barwną z $FeCl_3$ (6). Następnie wykonywano próby otrzymania węglowodorów drogą odszczepienia grupy sulfonowej (7). Równocześnie badano własności roztworów wodnych soli sulfokwasów naftowych (8), oraz otrzymano nowe produkty drogą wprowadzenia grupy sulfonowej do kwasów naftenowych (9), jak również przez wymianę ich grupy karboksylowej na sulfonową (10). W wyniku tych ostatnich badań zostało stwierdzone, że sole sodowe sulfokwasów naftenowych, otrzymanych drogą zamiany grupy karboksylowej na sulfonową w naturalnych kwasach naftenowych, obniżają znacznie napięcie powierzchniowe wody. Sole te łatwo krystalizują i są dobrze rozpuszczalne w wodzie. Cechuje je odporność na działanie mocnych zasad; nie wytrącają się pod wpływem kwasów rozcieńczonych, zaś roztwory ich, nawet w twardej wodzie, w obecności nadmiaru soli wapniowych, są zupełnie klarowne i bezbarwne. Począwszy od C_{12} przewyższają one aktywnością wiele znanych, szeroko stosowanych w przemyśle preparatów powierzchniowo - aktywnych, jak np. igepony lub nekal (11).

Te cenne własności wskazywały na możliwość zastosowania soli sodowych sulfokwasów naftenowych jako preparatów zwilżających. Ważność zagadnienia potwierdzona została zainteresowaniem przemysłu i podobnymi pracami w USA (12).

Z tego powodu przedsięwzięto w niniejszej pracy, wykonanej w czasie 1938—1939 w laboratorium Katedry Technologii Nafty i Gazów Ziemnych byłej Politechniki Lwowskiej, dalsze badania dla określenia zależności własności powierzchniowo-aktywnych od budowy związków tego typu. Celem pracy było wyjaśnienie możliwości technicznego otrzymania tych ciał z nafty; przejście bowiem od naturalnych kwasów naftenowych nie mogło mieć znaczenia praktycznego jako zbyt skomplikowane i kosztowne. Mydła sulfonaftowe otrzymano drogą chlorowania nafty i następnego zastosowania reakcji S t r e c k e r a. Optymalne warunki syntezy z wydajnością 53% (w przeliczeniu na chloronaftę) ustalono drogą licznych doświadczeń *), które nie były poprzednio ogłoszone. Frakcję naftową (180 — 230°) ropy grabownickiej, zawierającą 15% związków aromatycznych, chlorowano w świetle dziennym, bez katalizatora (1 mol Cl_2 na 1 mol nafty) w temperaturze 150°. Chloroprodukt destylowano w próżni, wycinając frakcję środkową, którą następnie ogrzewano w autoklawie przez 8 godzin w 200° z pięciokrotnym nadmiarem teoretycznej ilości bezwodnego siarczynu sodowego w obecności wody. Oczyszczenie otrzymanego produktu sulfonowego drogą krystalizacji lub ekstrakcji nastręczało znaczne trudności wobec podobnej rozpuszczalności Na_2SO_3 w wodzie i alkoholu etylowym. Materiał odpowiednio czysty dla analizy otrzymano przez działanie mocnym kwasem siarkowym i następną ekstrakcję chloroformem. Zobojętnione wyciągi chloroformowe wymywano wodą; ekstrakt wodny odparowano na łaźni otrzymując czyste mydła sulfonaftowe w postaci silnie hygroskopijnego, brunatnego proszku.

Równolegle do doświadczeń praktycznych przeprowadzono następujące badania teoretyczne:

W uzupełnieniu poznanych poprzednio sulfokwasów syntetycznych (13) i naftenowych (10) wykonano syntezę i przeprowadzono badanie własności sulfokwasów szeregu aromatycznego, powodując się tym, że po pierwsze może to dostarczyć bliższych danych co do budowy chemicznej „alfa" i „gamma" sulfokwasów (1), których charakter aromatyczny został już poprzednio udowodniony (7); po drugie ważnym było uzyskanie bliższych wskazówek w odniesieniu do własności i składu produktu technicznego z nafty, w skład której, prócz węglowodorów naftenowych i alifatycznych **), wchodzą również alkilowane aromaty.

W celu stwierdzenia jak zmienia się kapilaroaktywność w szeregu homologicznym „omega" sulfokwasów fenyloalkilowych, przeprowadzono syntezę kwasu benzylosulfonowego i jego trzech następnych homologów i oznaczono napięcie powierzchniowe roztworów ich soli sodowych. Otrzymane wyniki uzupełniono danymi napięcia powierzchniowego roztworów benzenosulfonianu sodowego (14), co dało możliwość zaobserwowania zmian zjawiska aktywności kapilarnej w przedziale C_6 — C_{10} ***). Dla oznaczenia zależności aktywności kapilarnej od położenia grupy sulfonowej, przy wyeliminowaniu wpływu ciężaru drobinowego, wykonano również syntezę soli sodowej n-butylobenzeno-sulfokwasu (ezo), izomerycznego z kwasem l-butylo-benzeno-sulfonowym (1[4]), oraz oznaczono napięcie powierzchniowe jej roztworów wodnych.

Wymienione wyżej sulfokwasy były już poprzednio otrzymane przez innych autorów (15—20). Syntezę ich przeprowadzono w niniejszej pracy jednak na innej drodze, za wyjątkiem butylobenzenosulfokwasu (ezo) (21). Jako podstawę ich otrzymania zastosowano reakcję S t r e c k e r a w jej odmiennej postaci ****), mającej ogólne znaczenie dla syntezy jednoznacznych sulfokwasów z bardzo dobrą wydajnością.

Ponadto wykonano pomiary napięcia powierzchniowego roztworów „gamma II" sulfonianu z kwasu odpadkowego oraz wyżej opisanego sulfonianu z nafty. Wyniki podane są w tabelach I, II i III.

Pomiary napięcia powierzchniowego wykonano przy pomocy kapilarymetru Dr C a s s e l a, przechodząc od roztworu o koncentracji najwyższej 62,5 milimoli/l do stężeń niższych przez odpowiednie rozcieńczenie. Wyniki przyjmowano jako średnią z kilku pomiarów. Dokładność oznaczenia 0,3%.

Uzupełniając powyższymi pomiarami dane poprzednie (11), dotyczące podobnych sulfokwasów

---

*) Doświadczenia wykonał inż. Z. N e s t e r s k i.

**) Sulfoniany alkilowe, jako bardzo słabo rozpuszczalne (27), nie mogą mieć znaczenia praktycznego i prawdopodobnie znajdują się w otrzymanym preparacie w znikomych ilościach, tak, że zasadnicze własności nadaje mu obecność związków naftenowych i aromatycznych.

***) Ze względu na charakter wiązania grupy SO_3H, włączenie benzeno-sulfokwasu do szeregu homologicznego „omega" — sulfokwasów fenyloalkilowych nie jest ściśle. Jednakowoż uczyniono to dla uzyskania pełniejszego poglądu na wpływ odległości grupy sulfonowej od rdzenia, badanie zaś wpływu charakteru wiązania tej grupy nie wchodzi w zakres omawianego tematu.

****) Opracowanej w Laboratorium Technologii Nafty Politechniki Lwowskiej (22).

z pierścieniem cyklopentanowym i cykloheksanowym oraz sulfonianów z kwasów naftenowych, otrzymano w niniejszej pracy materiał eksperymentalny, obejmujący łącznie 21 sulfonianów (zestawionych w tabeli IV), charakteryzujący własności powierzchniowo aktywne *) tych typów połączeń, jakie mogą występować w preparatach, otrzymanych w opisany sposób z produktów naftowych. Materiał ten, ujęty w formę wykresów, pozwala na wyciągnięcie poniższych wniosków o charakterze ogólnym, co może dać wskazówki dla dalszych badań praktycznych.

1) W zakresie koncentracji od 62,5 do 1,1 milimoli/l napięcie powierzchniowe roztworów wodnych „omega" sulfonianów fenylo i cyklopentyloalkilowych maleje ze wzrostem koncentracji (rys. 1) dla ciężarów drobinowych C_6 do C_{10} dla pierwszych i C_5 do C_{12} dla drugich. Wyjątek stanowi sól sodowa kwasu 1-heptylocyklopentanosulfonowego (1^7), dla którego występuje minimum

TABELA I.

Napięcie powierzchniowe roztworów wodnych soli sodowych „omega" — sulfokwasów fenylo-alkilowych

L. p. (odpowiadają tab. IV)	Koncentracja (milimoli/l):										
	62,5	41,7	27,8	18,5	12,4	8,2	5,5	3,7	2,4	1,6	1,1
	Napięcie powierzchniowe (dyn/cm) przy 20°:										
2	69,0	69,5	69,9	69,9	70,2	70,4	70,4	70,4	70,4	70,4	70,4
3	68,6	69,0	69,5	69,5	69,9	69,9	69,9	70,4	70,4	70,4	70,4
4	62,1	64,9	68,1	68,6	69,5	69,5	69,5	69,9	69,9	69,9	70,4
5	56,1	60,7	65,3	65,8	66,7	68,6	70,4	70,4	70,4	70,4	74,4
6	49,7	54,8	57,5	60,7	64,0	65,8	66,7	68,6	69,0	69,5	70,4

TABELA II.

Napięcie powierzchniowe roztworów wodnych soli sodowej „gamma" II — sulfokwasu z kwasu odpadkowego

Koncentracja (milimoli/l)	100,0	31,5	20,0	15,6	10,0	7,8	3,9	1,9	0,9
Nap. pow. (dyn/cm) przy 20	49,3	62,5	66,0	68,9	70,4	71,3	71,8	72,0	72,3

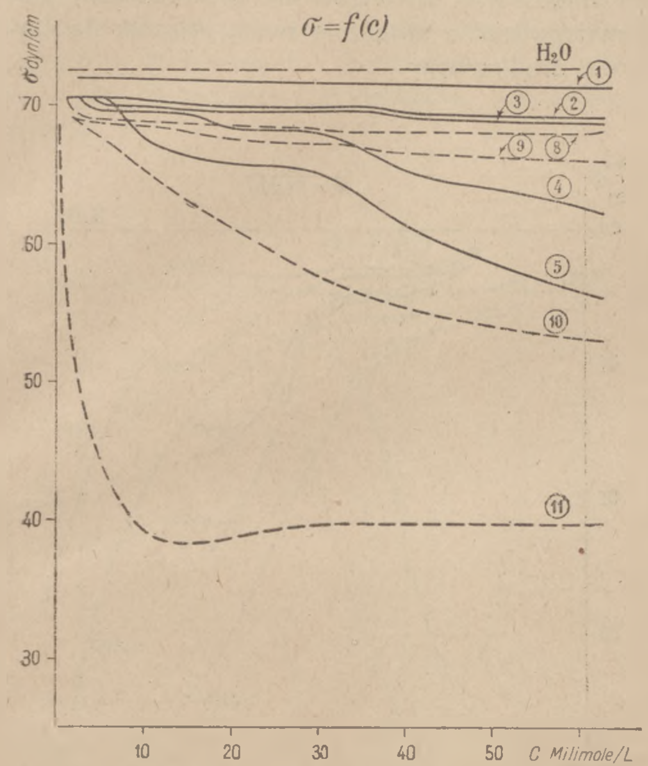
TABELA III.

Napięcie powierzchniowe roztworów wodnych preparatu z nafty

Koncentracja (milimoli/l)	4,4	2,22	1,11	0,55	0,27	0,14
Nap. pow. (dyn/cm) przy 20°	32,6	32,2	35,4	38,4	43,2	48,7

*) Na pojęcie ogólne aktywności powierzchniowej składa się, prócz obniżania napięcia powierzchniowego, szereg innych czynników jak zwilżanie, pienienie, emulgowanie, adsorbcja i inne. Ponieważ większość tych własności ma charakter empiryczny i jest trudna do ujęcia liczbowego, za pośrednie kryterium aktywności przyjęto napięcie powierzchniowe, jako ściśle zdefiniowaną wielkość fizykochemiczną, dającą się reproduktywnie oznaczać.

napięcia powierzchniowego, równe 37,9 dyn/cm przy koncentracji 11,7 milimoli/l (rys. 1, krzywa 11) *).



Rys. 1.

Napięcie powierzchniowe jako funkcja stężenia roztworów soli sodowych sulfonianów omega — fenyloalkilowych (krzywe ciągłe) i omega — cyklopentyloalkilowych (krzywe przerywane).

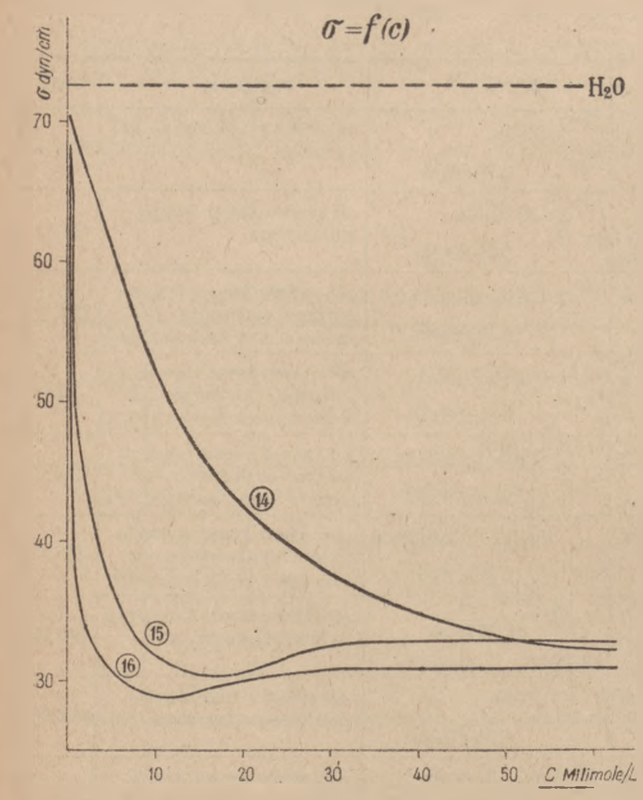
2) Podobnie jak sole sodowe pewnych wyższych kwasów karbonowych szeregu tłuszczowego (23) oraz estry kwasu siarkowego i alkoholi tłuszczowych (24), także sole sodowe niektórych „omega" sulfonianów cyklopentyloalkilowych, zarówno syntetycznych, jak i otrzymanych z naturalnych kwasów naftenowych **) (rys. 2), odznaczają się własnością tworzenia minimum przy pewnych koncentracjach (krzywe zależności napięcia od stężenia).

*) Krzywe napięcia powierzchniowego w zależności od koncentracji dla poszczególnych sulfonianów są oznaczone liczbami 1 do 21, odpowiadającymi liczbom porządkowym tabeli IV. Dla izomolar (wg. Lascaraya), tj. krzywych przedstawiających dla danych szeregów homologicznych zależność napięcia powierzchniowego od ciężaru drobinowego, napięcie powierzchniowe wyrażone jest w liczbach bezwzględnych jako stosunek różnicy między napięciem powierzchniowym wody w 20° C, a napięciem badanego roztworu, do napięcia pow. wody, równego w 20° C 72,5 dyn/cm.

**) Według Brauna (25) naturalne kwasy naftenowe mają budowę typu $C_5H_9.(CH_2)_n.COOH$ czyli kwasów „omega" cyklopentyloalkilowych, przeważnie o jednym lub dwu pierścieniach pięcioczłonowych (1). Sulfoniany pod l. p. 14, 15, 16, tabeli IV są to prawdopodobnie mieszaniny kilku związków, należących jednak do szeregów naftenowych (10).

TABELA IV.

L.p.	Wzór	Nazwa	Mol
1	$-SO_3Na$ $C_6H_5SO_3Na$	*sól sodowa kwasu benzeno-sulfonowego*	180,11
2	$-CH_2SO_3Na$ $C_7H_7SO_3Na$	*sól sodowa kwasu benzylo-sulfonowego*	194,13
3	$-CH_2CH_2SO_3Na$ $C_8H_9SO_3Na$	*sól sodowa kwasu 1-etylo-benzeno-sulfonowego (1[2])* (Obliczono Na: 11,04%, Oznaczono Na: 10,98%)	208,14
4	$-CH_2CH_2CH_2SO_3Na$ $C_9H_{11}SO_3Na$	*sól sodowa kwasu 1-propylo-benzeno-sulfonowego-(1[3])* (Obliczono Na: 10,36%, Oznaczono Na: 10,14%)	222,16
5	$-CH_2CH_2CH_2CH_2SO_3Na$ $C_{10}H_{13}SO_3Na$	*sól sodowa kwasu 1-butylo-benzeno-sulfonowego-(1[4])* (Obliczono Na: 9,74%, Oznaczono Na: 9,52%)	236,17
6	$NaO_3S\,C_6H_4\,CH_2CH_2CH_2CH_3$ $C_{10}H_{13}SO_3Na$	*sól sodowa kwasu n-butylo-benzeno-sulfonowego (ezo)* (Obliczono Na: 9,74%, Oznaczono Na: 9,42%)	236,17
7	CH_3 $-CH_2CH_2SO_3Na$ $CH_3-CH-CH_3$ $C_{12}H_{23}SO_3Na$	*sól sodowa kwasu 2-mentylo-etylo-sulfonowego-(1)*	270,16
8	$-SO_3Na$ $C_5H_9SO_3Na$	*sól sodowa kwasu cyklo-pentano-sulfonowego*	172,03
9	$-CH_2CH_2SO_3Na$ $C_7H_{13}SO_3Na$	*sól sodowa kwasu 1-etylo-cyklopentano-sulfonowego-(1[2])*	200,10
10	$-CH_2CH_2CH_2CH_2SO_3Na$ $C_9H_{17}SO_3Na$	*sól sodowa kwasu 1-butylo-cyklopentano-sulfonowego-(1[4])*	228,13
11	$-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2SO_3Na$ $C_{12}H_{23}SO_3Na$	*sól sodowa kwasu 1-heptylo-cyklopentano-sulfonowego-(1[7])*	270,18
12	CH_3 CH_3 CH_2SO_3Na CH CH_3 $C_{10}H_{19}SO_3Na$	*sól sodowa kwasu fencholo-sulfonowego*	242,15
13	CH_3 CH_3 $CH_2CH_2CH_2SO_3Na$ CH CH_3 $C_{12}H_{23}SO_3Na$	*sól sodowa kwasu 2-fencholo-etylo-sulfonowego-(1)*	270,18
14	$C_{10}H_{19}SO_3Na$	*sól sodowa kwasu dekanafteno-sulfonowego*	242,15
15	$C_{12}H_{23}SO_3Na$	*sól sodowa kwasu dekanafteno-sulfonowego*	270,18
16	$C_{14}H_{27}SO_3Na$	*sól sodowa kwasu tetradeka-nafteno-sulfonowego*	298,30
17	—	*Na-sulfonian alifatyczno-naftenowy* (5% naftenów, 95% alif.)	253,00
18	$C_8H_{16}SO_3Na$	*sulfonian alifatyczno-naftenowy* (50% naftenów, 50% alif.) (oktylosulfonian sodowy)	215,00
19	—	*Na-sulfonian alifatyczno-naftenowy* (55% naftenów, 45% alif.)	282,00
20	$C_{20}H_9SO_3Na$	*γ_x-sulfonian sodowy z kwasu odpadkowego*	253,00
21	$C_{8,6}H_{15,7}(SO_3)_{1,03}Na$	*sulfonian sodowy z nafty*	225,00

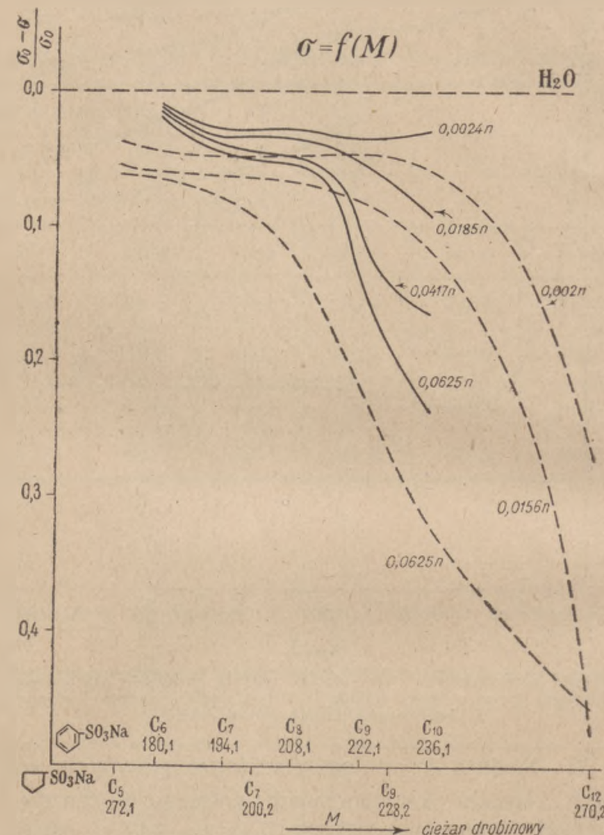


Rys. 2.
Napięcie powierzchniowe jako funkcja stężenia roztworów soli sodowych sulfokwasów naftenowych, otrzymanych z naturalnych kwasów naftenowych.

Ze wzrostem ciężaru drobinowego minima te przesuwają się do niższych koncentracji (11). Charakterystyczne jest, że minima tworzą ciała o długim łańcuchu alifatycznym *), można więc przypuścić, że element ten wchodzi w budowę sulfonianów dodeka i tetradekanaftenowych, otrzymanych z naturalnych kwasów naftenowych (rys. 2, krzywe 15 i 16). Podobnie zachowują się sulfoniany mieszane (rys. 7, krzywe 17 i 19).

3) Minima te, jak również falisty przebieg krzywych dla fenylopropylo i fenylobutylosulfonianów sodowych oraz dla „gamma II" sulfonianu sodowego (rys. 6 i 7, krzywa 20) mają prawdopodobnie ten sam charakter fizykochemiczny, który może być wytłumaczony różnym stopniem asocjacji jonów z wytworzeniem micelli jonowych **).

4) W miarę przejścia od niższych do wyższych homologów dwu szeregów sulfokwasów o podobnej budowie, z których pierwsze zawierają pierścień benzenowy, drugie zaś cyklopentanowy, zaobserwować można wzrost kapilaroaktywności w przeddziale C_6 do C_{10} dla pierwszych i C_5 do C_{12} dla drugich (rys. 3). Wzrost ten spowodowany jest prawdopodobnie wyłącznie zwiększającym się ciężarem drobinowym.



Rys. 3.
Izomolary soli sodowych sulfokwasów omega — fenyloalkilowych (krzywe ciągłe) i omega — cyklopentyloalkilowych (krzywe przerywane).

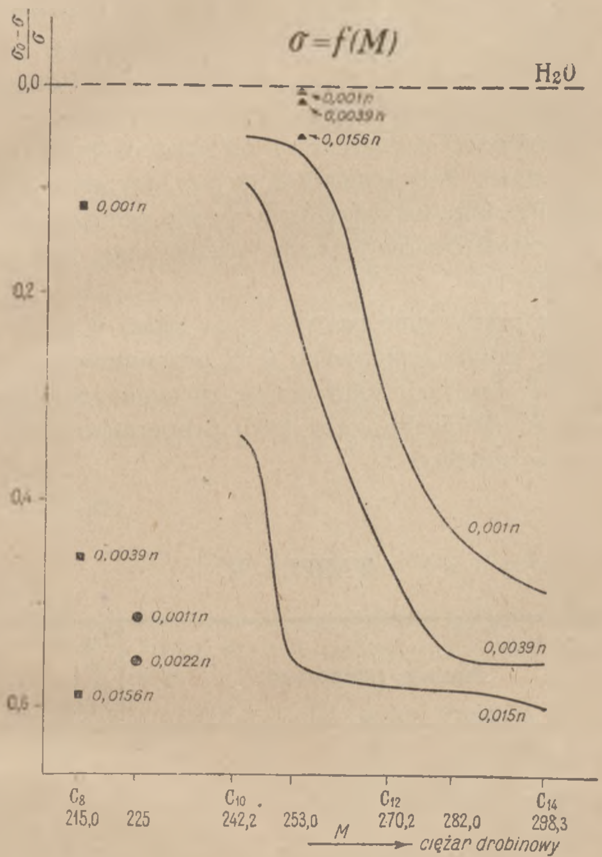
Odległość grupy polarnej SO_3Na od pierścienia węglowodorowego nie wywiera wpływu decydującego na własności powierzchniowo-aktywne; jednak położenie grupy tej nie jest obojętne, ponieważ przeniesienie SO_3Na z końca łańcucha bocznego do rdzenia (rys. 6, krzywe 5 i 6, odpowiadające izomerom $C_{10}H_{13}SO_3Na$) powoduje znaczniejszy wzrost aktywności od wzrostu wywołanego oddaleniem grupy sulfonowej o jeden atom węgla od pierścienia, z równoczesnym wzrostem ciężaru drobinowego o $CH_2 = 14$ (rys. 1, krzywe odpowiadające „omega" sulfonianom fenyloalkilowym) ***). Nieproporcjonalności, stwierdzonej przez L a s c a-

*) Dla roztworów o wyższej koncentracji (100 do 150 milimoli/l) minimum stwierdzono (26) również dla soli sodowej n-butylobenzeno-sulfokwasu (ezo).

**) Tego rodzaju asocjację stwierdził M c B a i n (27) przy badaniu przewodnictwa elektrycznego sulfonianów alkilowych.

***) To samo można wykazać na przykładzie izomerów C_7 i C_8 przy uwzględnieniu danych napięcia powierzchniowego roztworów wodnych p— toluolo — i p — etylobenzenosulfonianów sodowych (14).

ray'a i innych (23) dla mydeł tłuszczowych pomiędzy zdolnością obniżania napięcia powierzchniowego a ciężarem drobinowym (minimum wzgl. maximum izomolary), nie zauważono dla omawianych sulfokwasów w zakresie zbadanych ciężarów drobinowych i koncentracji, podobnie jak i dla sulfonianów z kwasów naftenowych (rys. 4).

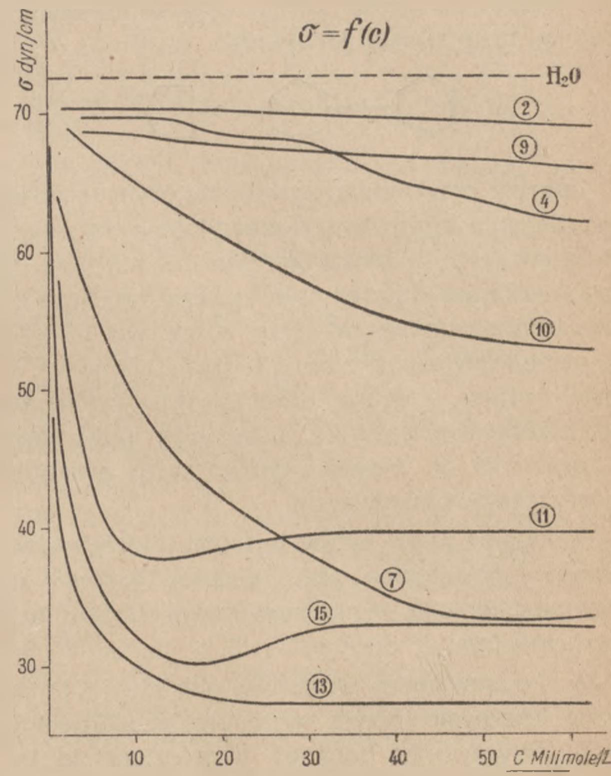


Rys. 4. *)

Izomolary soli sodowych sulfokwasów naftenowych otrzymanych z naturalnych kwasów naftenowych (■ = oktylosulfonian sodowy, ▲ = gamma μ-sulfonian sodowy, ● = preparat z nafty).

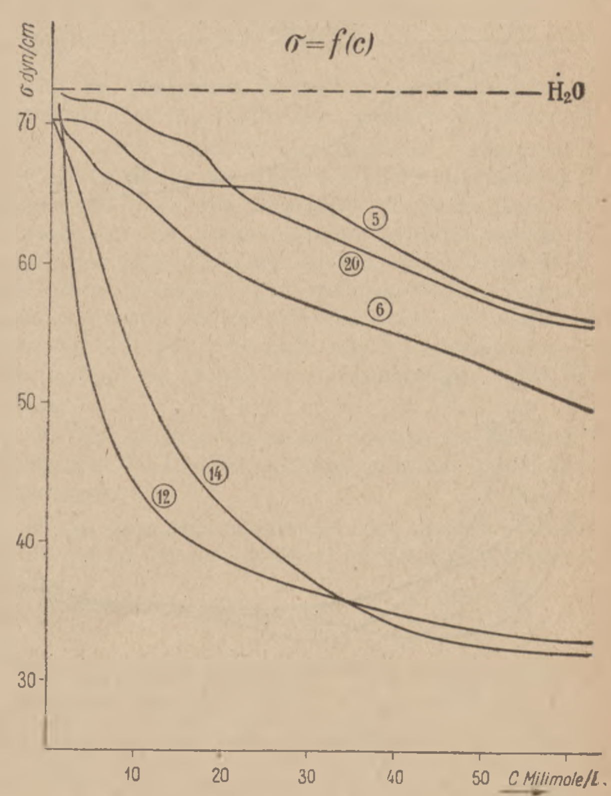
5) Decydujący wpływ na własności powierzchniowo-aktywne sulfokwasów, prawdopodobnie również połączeń z inną grupą aktywną, zawierających pierścień węglowodorowy, wywiera charakter chemiczny pierścienia. Na podstawie porównania zdolności obniżania napięcia powierzchniowego wody przez sole sodowe sulfokwasów o siedmiu (rys. 5, krzywe 2 i 9), dziewięciu (rys. 5, krzywe 4 i 10), dziesięciu (rys. 6, krzywe 5, 6 i 12) i dwunastu (rys. 5, krzywe 7, 11, 13 i 15) atomach

*) Na rys. 4 podane są dla porównania izomolary Na — sulfonianów naftenowych C_{10} — C_{14}, przyjmując, że należą one do jednego szeregu homologicznego. Na rys. 4 zaznaczono również odpowiednie wartości dla oktylosulfonianu, sulfonianu „gamma"μ i preparatu z nafty.



Rys. 5.

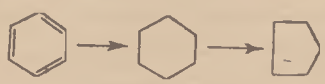
Napięcie powierzchniowe jako funkcja stężenia roztworów soli sodowych sulfokwasów, o dwunastu, dziewięciu i siedmiu atomach węgla.



Rys. 6.

Napięcie powierzchniowe jako funkcja stężenia roztworów soli sodowych sulfokwasów o dziesięciu atomach węgla.

węgla w drobinie, można stwierdzić, że pierścienie węglowodorowe zwiększają kapilaroaktywność w następującej kolejności:



Dalszym przykładem potwierdzającym tę zależność są sole sodowe cyklopentylobutylo i n-butylobenzeno(ezo)-sulfokwasów (rys. 5, krzywa 10 i rys. 6, krzywa 6), oraz sole sodowe fencholo lub dekanaftenosulfokwasów (rys. 6, krzywe 12 i 14) i 2-mentyloetylosulfokwasu (1) (rys. 5, krzywa 7), gdzie różnica ciężaru drobinowego wyrównana jest obecnością bardziej aktywnego pierścienia, co prowadzi do prawie identycznych własności powierzchniowo-aktywnych.

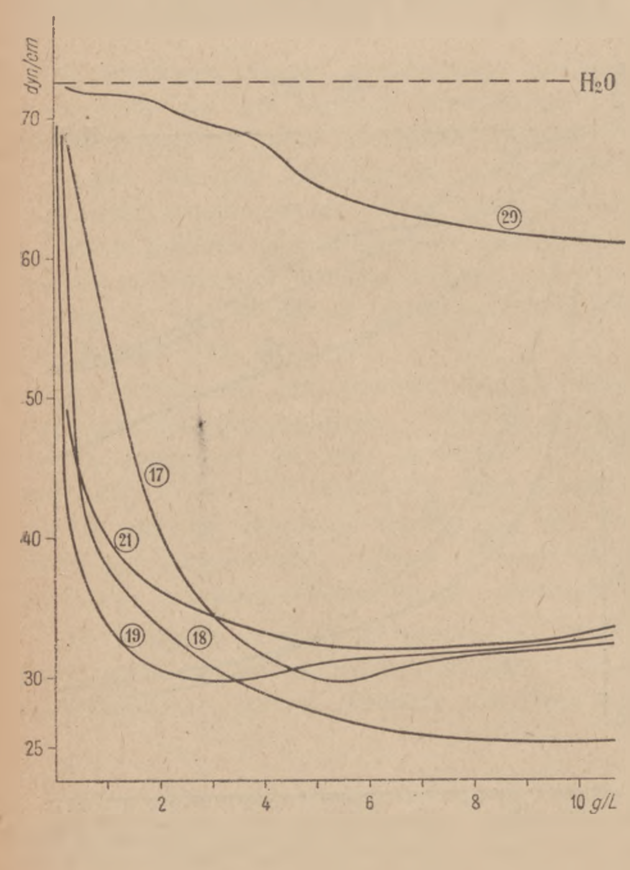
Podobnie, dzięki aktywniejszemu pierścieniowi, cyklopentanosulfonian jest bardziej aktywny od benzenosulfonianu, mimo mniejszego ciężaru drobinowego (rys. 1, krzywe 1 i 8).

6) Podstawienie wodorów pierścienia łańcuchami bocznymi sprzyja wzrostowi kapilaroaktywności, przyczym im bardziej rozgałęzione są łańcuchy, tym aktywniejszy jest związek. Zależność ta znajduje potwierdzenie zarówno dla rodnika fenylowego (26), jak i dla cyklopentylowego (11); tak więc fencholo i 2-fencholoetylo-sulfonian (1) są aktywniejsze od odpowiednich izomerów naftenowych, a te skolei są bardziej aktywne od sulfonianów o rdzeniu cyklo-pentanowym niepodstawionym.

7) Charakter i położenie krzywej napięcia powierzchniowego „gamma"$_{II}$ — sulfonianu sodowego nie tylko potwierdza jej charakter aromatyczny, lecz także wskazuje na budowę pokrewną z „omega" sulfokwasami fenyloalkilowymi.

8) Rozpuszczalność sulfonianów naftowych wzrasta z ciężarem drobinowym co jest powodem trudności oczyszczenia od ubocznych produktów syntezy. Przy koncentracjach o znaczeniu praktycznym, sulfonian otrzymany z nafty obniża napięcie powierzchniowe wody nieznacznie (rys. 7, krzywa 21).

Dla porównania podane są w tabeli V wartości napięć powierzchniowych 0,25 procentowych roztworów wodnych sulfonianów, otrzymanych z produktów naftowych, oraz kilku preparatów używanych w praktyce.



Rys. 7.
Napięcie powierzchniowe jako funkcja stężenia roztworów sulfonianów otrzymanych z pochodnych naftowych.

TABELA V.

Nazwa preparatu:	Nap.pow.25°/₀ roztw. wodnego przy 20° (dyn/cm):
Nekal A	36,8
saponina	55,9
płatki mydlane	27,0
dekanaftenosulfonian sodowy	54,0
dodekanaftenosulfonian sodowy	32,0
tetradekanaftenosulfonian sodowy	30,0
Na-sulfonian alifatyczno-naftenowy (5°/₀ naften. + 95°/₀ alifat.)	36,5
Na-sulfonian alifatyczno-naftenowy (50°/₀ naften.+50°/₀ alifat.) (oktylosulfon.)	32,0
Na-sulfonian alifatyczno-naftenowy (55°/₀ naften.+ 45°/₀ alifat.	30,1
„gamma"$_{II}$-sulfonian sodowy z kwasu odpadkowego	70,0
preparat z nafty	35,4

Prawdopodobnie wyżej drobinowe sulfoniany z nafty okażą się bardziej aktywne. W porównaniu do syntetycznego izomeru C_8, otrzymanego z naturalnych kwasów naftenowych, preparat z nafty jest mniej aktywny (rys. 7, krzywe 18 i 21). Wskazuje to na drugorzędowość grupy sulfonowej, z czego wynika, że w podanych warunkach chlorowania, chlor wchodzi w położenie drugorzędowe. Do pewnego stopnia przypuszczenie to potwierdzają próby chlorowania, jakie przeprowadzono na metylocykloheksanie. Drugim powodem niskiej aktywności preparatu może być obecność słaboaktywnych sulfonianów aromatycznych; wyjściowa nafta bowiem zawierała 15% związków aromatycznych.

Inne własności sulfonianu z nafty, jak trwałość w ośrodku kwaśnym i alkalicznym, oraz rozpuszczalność soli wapniowych i magnezowych, dorównują własnościom sulfokwasów z kwasów naftenowych. Na uwagę zasługuje fakt, że sulfonowane alkohole, otrzymane przez badaczy amerykańskich (28) z nafty (przez chlorki), okazały się również nie odpowiednie jako preparaty zwilżające.

ODNOŚNIKI:

(1). S. Pilat, Zarys technologii nafty, Lwów 1939, 317, 54.

(2). S. Pilat, J. Sereda, Szankowski, Petroleum **29**, Nr 3 (1933); Pat pol. Nr 1521 (1931); Pat. amer. Nr 1,933.070 (1933).

(3). H. Mierzecki, E. Neyman, Przegląd farmakologiczny 3 (1933).

(4). J. Sereda, zgłosz. do pat. pol. (1938).

(5). S. Pilat, J. Sereda, Fettchemische Umschau **41**, Nr 9, 10, 12, (1934).

(6). J. Sereda, Petroleum **30** (1934); S. Pilat, J. Sereda, Przemysł chemiczny **22**, 459 (1938).)

(7). S. Pilat, Szankowski, Petroleum **31**, Nr 10 (1934).

(8). E. Neyman, S. Pilat, Ind. Eng. Chem. **26**, 395 (1934).

(9). S. Pilat, N. Turkiewicz, Petroleum **33**, Nr 41, 1 (1937).

(10). S. Pilat, N. Turkiewicz, Petroleum **34**, Nr 8, 5 (1938).

(11). N. Turkiewicz, „Studia z dziedziny związków powierzchniowo-aktywnych", Dysertacja. Lwów, (1939).

(12). A. R. Padget, E. F. Degering, Ind. Eng. Chem. **32**, 204 (1940).

(13). S. Pilat, N. Turkiewicz, Ber. **72**, 1527 (1939).

(14). Freundlich, Slottman, Zeit. ph. Ch. **129**, 305 (1927).

(15). Miller, Hdb. Bellstein Bd. XI, 120, A. **189**, 340.

(16). Evans, Mabbot, Turner, Journ. Chem. Soc. London (1927); C. **1927**, II, 1251.

(17). Ashworth, Burkhardt, Journ. Chem. Soc. London, (1928); C. **1928**, II, 1321.

(18). H. Grotowsky, C. **1935**, II, 3304.

(19). Holberg, C. **1938**, I, 4312.

(20). Clutterbuck, Cohen, Journ. Chem. Soc. London (1923); C. **1924**, I, 305.

(21). Belstein, XI, 137.

(22). S. Pilat, N. Turkiewicz, Ber. **71**, 284 (1938).

(23). E. L. Lederer, Kolloidchemie der Seifen, 161—165, 213, Dresden u. Leipzig (1932).

(24). Lottermoser, Stoll, Koll. Zeit. **63**, 49, 175 (1933).

(25). Braun, A. **490**, 100 do 179 (1931).

(26). Harvey A. Neville and Charles A. Jeanson, Am. Dyestuff Reporter, **22**, 541 (1933).

(27). J. W. Mc-Bain, M. D. Betz, Journ Am. Chem. Soc. **57**, 1906 (1935).

(28). Padget, Degering, Ind. Eng. Chem. **32**, 486 (1940).

RÉSUME

Sur les proprietes de quelques acides sulphoniques synthetiques et des sulphonates prepares du kerosine.

1). Il fut demontre sur plusieurs acides sulphoniques cycliques que les proprietes capillaires des solutions aqueses de leurs sels dependent du genre des noyaux carboniques. Une augmetation de l'activite capillaire fut etablie pour des differents noyaux selon l'ordre suivant: benzenique, cyclohexylique, cyclopentylique. Les sulphonates contenant des noyaux substitues par des groupement alcyoles sont plus actifs que les nonsubstitues. Une ramification du groupe alcoyle augmente l'activite capillaire.

2). Des sulphonates furent obtenus du kerosine par chlorination suivie d'un echange du chlore par le groupe sulphonique.

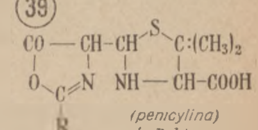
3. Les propietes capillaires de quelques sulphonates de sodium du type „omega"-phenylalcoyle furent examinees.

SPROSTOWANIE.

W artykule prof. dr T. Urbańskiego pt.: „Postępy chemii i technologii organicznej w okresie wojny 1939 do 1945 r.", umieszczonym w „Przeglądzie Chemicznym" **5**, 10, (1947), podano mylnie wzór penicyliny wg Robinsona (39).

Winien on mieć postać:

(39)



(penicylina)
wzór Robinsona

PROF. DR TADEUSZ LITYŃSKI i DR ROMAN ŻULIŃSKI
Uniwersytet Jagielloński, Kraków.

„Kalit", nowy krajowy nawóz potasowy

Un nouvel engrais potassique, polonais: „Kalit".

(Rzecz przedstawiona Polskiej Akademii Umiejętności na posiedzeniu w dniu 11 listopada 1946 r.).

Wobec braku krajowych złoży soli potasowych, jednym z najbardziej aktualnych zagadnień przemysłu nawozowego staje się w chwili obecnej kwestia wykorzystania wszelkich możliwości i dostępnych nam w kraju źródeł potasowych, celem zmniejszenia importu soli potasowych zagranicznych. Zagadnienie to, mające dla gospodarki krajowej znaczenie pierwszorzędne, zostało podjęte w Zakładzie Chemii Rolniczej U. J. w oparciu o Państwową Fabrykę Chemiczną „Azot" w Jaworznie *), a praca niniejsza przedstawia możliwość zużytkowania jednego z takich źródeł jako nowego, krajowego nawozu potasowego, dla którego zaproponowaliśmy nazwę „Kalitu".

„Kalit", którego wartość jako nawozu potasowego będziemy starali się przedstawić w niniejszej pracy, jest produktem otrzymywanym z tzw. „węgla wywarowego", materiału powstającego przez wysuszenie i wyprażenie pozostałości po przeróbce melasy na alkohol. Zawiera więc on wszystkie te składniki mineralne, które burak cukrowy w czasie całej swej wegetacji pobiera z gleby. Pośród tych składników najważniejszym jest węglan potasu, jeden z głównych składników popiołu otrzymywanego ze spalenia jakiejkolwiek rośliny.

Analiza chemiczna „Kalitu" wykazała skład następujący:

I. Zawartość całkowitego potasu		11,07% K_2O
II. Ogólna alkaliczność na drodze miareczkowania	47,00% CaO =	83,90% $CaCO_3$
III. Zawartość węglanów w/g Scheiblera		73,00% $CaCO_3$
(nadwyżka alkaliczności ogólnej wynosi za tym	10,90% $CaCO_3$ =	6,10% CaO)
1. Części nierozpuszczalnych we wodzie		77,40 %
2. Alkaliczność wyciągu wodnego, wyrażona jako K_2CO_3		15,20 „
3. Zawartość siarczanów w formie K_2SO_4		1,80 „
Reszta siarczanów w formie Na_2SO_4		2,56 „
4. Zawartość chlorków jako NaC1		1,49 „
5. Zawartość fosforu jako Na_2HPO_4		0,56 „
6. Nadmiar sodu wyrażony w formie Na_2SiO_3		0,63 „
Razem		99,64 %

* Panu Dyrektorowi inż. Sewerynowi Zającowi dziękujemy i na tem miejscu najserdeczniej za życzliwość i współpracę.

Pod względem składu chemicznego „Kalit" odpowiada więc popiołowi roślinnemu, który od najdawniejszych czasów jest stosowany w rolnictwie do użyźniania gleby. Od popiołu roślinnego odróżnia się „Kalit" większą zawartością węglanu wapnia, co nadaje mu specjalnie korzystne własności. Podobnie jak popiół, „Kalit" przedstawia suchy, miałki i pylisty proszek barwy ciemno szarej.

Jakkolwiek wartość nawozowa popiołu roślinnego znana jest oddawna, to jednak przed użyciem i oddaniem „Kalitu" praktycznemu rolnictwu, należało przeprowadzić z nawozem tym ściśle doświadczenia naukowe na roślinach uprawnych. Dlatego też wykonaliśmy doświadczenie wazonowe z rzodkiewką **(Raphanus sativus var. radicula)** w pięciu seriach (każda seria miała dwa powtórzenia) według schematu następującego:

		P_2O_5	N	K_2O	$CaCO_3$
Seria I	(wazon nr 1 i 2):	0,6 g	1,70 g		
Seria II	(wazon nr 3 i 4):	0,6 g	1,70 g		14,55 g
Seria III	(wazon nr 5 i 6):	0,6 g	1,70 g	2,0 g	
Seria IV	(wazon nr 7 i 8):	0,6 g	1,70 g	2,0 g	14,55 g
Seria V	(wazon nr 9 i 10):	0,6 g	1,70 g	2,0 g	
				(w formie „Kalitu").	

Wszystkie serie otrzymały więc jednakową ilość P (w formie $CaHPO_4$) i N (1,4 g w formie siarczanu amonowego i 0,30 g w formie azotanu sodu), seria III i IV nadto K (1,850 g w formie siarczanu i 1,583 g w formie chlorku), a serie II i IV także $CaCO_3$, w ilości równoważnej zawartości węglanów w „Kalicie". Pozatem wszystkie wazony otrzymały po 1,00 g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ i 0,05 g $FeCl_3 \cdot 10H_2O$.

Nawożenie „podstawowe", wspólne dla wszystkich serii, składało się więc z fosforu i wapnia, azotu, siarki i sodu, magnezu i żelaza. Wszystkie składniki pokarmowe dodano podczas zakładania doświadczenia do piasku rzecznego (uprzednio dobrze wypłókanego), którym wypełniono każdy wazon w ilości 9 kg. Wazony z blachy cynkowej zostały przedtem wyparafinowane, a ich denka wyłożone starowaną ilością kamyków porfirowych.

Dnia 24 lipca 1946 dodano do każdego wazonu taką ilość wody, aby wilgotność piasku stanowiła 50% jego całkowitej pojemności wodnej. Wilgotność tę utrzymywano stale, aż do końca wegetacji, podlewając codziennie wieczór wodą destylowaną. Następnie zasadzono w 16 dołkach nasiona

rzodkiewki (po 2 nasiona w każdym otworze). Trzeciego dnia po zasadzeniu nasiona zaczęły wyraźnie kiełkować. W celu wyrównania usunięto 6 sierpnia słabsze roślinki tak, że od tej daty w każdym wazonie znajdowała się jednakowa ich ilość, a mianowicie 12 roślinek.

Nie zauważono żadnej różnicy w kiełkowaniu, szczególnie w wazonach, do których dodano równoważną ilość potasu w formie chlorku i siarczanu, oraz $CaCO_3$; dowodzi to, że mimo silnie zasadowego odczynu „Kalitu", nawóz ten nie wpływa zupełnie osłabiająco na zdolność kiełkowania nasion rzodkiewki. Rozwój roślinek nie był we wszystkich wazonach, jak można się było tego zresztą spodziewać — jednaki.



Fot. 1.
Rzodkiewka na „Kalicie" i nawożeniu porównawczym w czwartym tygodniu rozwoju.
Phot. 1.
Radish supplied with „Kalit" and the comparative fertilization in the 4-th week of vegetation.



Fot. 2.
Rzodkiewka na „Kalicie" i nawożeniu porównawczym po dwóch miesiącach wegetacji.
Phot. 2.
Radish supplied with „Kalit" and the comparative fertilization after 2 months of vegetation.

Tylko rośliny w serii IV i V-ej rozwijały się dobrze. W serii pierwszej już wkrótce po wykiełkowaniu rośliny zamierały niemal zupełnie, na skutek nie tylko jakby się zdawało braku pokarmu potasowego, ale przede wszystkim i braku dostatecznej ilości pokarmu wapniowego, gdyż z porównania roślin serii II (bez K) z serią III (bez $CaCO_3$) wynika, że o ile rzodkiewka potrafi w części przynajmniej uzupełniać brakujący potas nawet z tak trudno dostępnego źródła jakim jest piasek, to jednak wymagania jej odnośnie wapnia są szczególnie duże, a ta jego ilość jaka jest zawarta w dodanym przy zakładaniu doświadczenia $CaHPO_4$ widocznie nie wystarcza do zaspokojenia całkowitego zapotrzebowania rzodkiewki w ten składnik pokarmowy. Rośliny serii II rozwijały się więc znacznie lepiej od roślin z serii III. Różnica w rozwoju pomiędzy obu tymi seriami stawała się coraz silniejsza z upływem czasu, widocznie od chwili, kiedy zużywszy całą ilość Ca z fosforanu dwuwapniowego, roślinki serii III odczuwać zaczynały głód tego składnika pokarmowego.

I dlatego, jak zobaczymy, korzystne oddziaływanie „Kalitu" na rozwój i plon roślin przypisać należy między innymi i obecności znacznej ilości $CaCO_3$ w tym nawozie.

Ze szkodników zwierzęcych pojawiły się w czwartym tygodniu od posadzenia zielone gąsieniczki, które starannie usuwano. Ponieważ na skutek braku górnego światła (z powodu tego, że doświadczeń nie można było przeprowadzić w hali wegetacyjnej), rośliny nieco bujały i łatwo się pokładały, przeto począwszy od piątego tygodnia zaczęto je naświetlać żarówkami 200 W. Dodatkowe światło elektryczne wpłynęło ogromnie korzystnie na dalszy ich rozwój, niemniej brak normalnych warunków, zwłaszcza w pierwszym okresie rozwoju musiał odbić się ujemnie na zawiązywaniu się hypocotylu (część jadalna rzodkiewki), gdyż plon jego w stosunku do części nadziemnych wypadł naogół słabiej niż oczekiwano.



Fot. 3.
Rzodkiewka na „Kalicie" i nawożeniu porównawczym po dwóch miesiącach wegetacji.
Phot. 3.
Radish supplied with „Kalit" and the comparative fertilization after 2 months of vegetation.

W dniu 24 września, a więc po dwóch miesiącach, przerwano wegetację, wyjmując roślinki z piasku wraz z korzeniami przy pomocy strumienia bieżącej wody. Liczby wyrażające wagę plonu świeżego oraz wysuszonego w temp. 100—110° z poszczególnych wazonów załączone są w tabeli I i II.

jak to wynika z danych zebranych w tabeli III, gdzie jako miarę straty wilgoci przyjęto średnią arytmetyczną z wszystkich dni, tj. z całego okresu wegetacyjnego, pomniejszoną o stratę wilgoci wazonu nieobsianego (Nr 11), nie było większych różnic pomiędzy serią z „Kalitem" (V), a serią z równoważną dawką potasu i wapna (IV).

TABELA — TABLE I.

Nr. serii (set)	Nr. wazonu (pot)	Waga plonu świeżego w gramach (Green weight of the yield grams)		Waga suchej masy plonu w gramach (Dry weight of the yield grams)	
			średnio (average)		średnio (average)
I	1 2	— —	—	— —	—
II	3 4	39,70 23,65	31,68	4,41 2,58	3,49
III	5 6	1,90 1,70	1,80	0,80 0,66	0,73
IV	7 8	140,90 102,55	121,42	12,39 9,77	11,08
V	9 10	128,20 123,50	125,85	10,62 10,54	10,58

TABELA — TALBE II.

Nr serii (set)	Nr wazonu (pot)	Waga plonu świeżego części podliścieniowej (hypocotyl) w gramach (Green weight of hypocotil grams)	
			średnio (average)
IV	7 8	24,50 15,50	20,0
V	9 10	19,70 24,15	21,9

Jak z liczb tych wynika najwyższy i niemal jednakowy plon wykazały serie V i IV, a więc rośliny nawiezione bądź to „Kalitem", bądź też równoważną ilością potasu, danego w formie chlorku i siarczanu potasu z dodatkiem węglanu wapniowego wyrównującego obecność zasad zawartych w „Kalicie". Podobnie i plon świeżej masy hypocotylu w obu tych seriach był prawie jednaki. Sucha masa plonu zebranego z pozostałych serii była znacznie niższa, przyczem plon serii II przewyższał znacznie plon roślin serii III, jak tego można się było spodziewać, już z obserwacji roślin w czasie ich wegetacji.

Jeżeli chodzi o gospodarkę wodną roślin, to

Natomiast z porównania serii II z serią III wynika, że rośliny serii II, jakkolwiek bezwzględnie wyparowywały większe ilości wody, to jednak na produkcję jednostki suchej masy zużywały znacznie mniejsze jej ilości.

Wyniki jakie otrzymano w doświadczeniu niniejszym wskazują, że „Kalit" może być z powodzeniem użyty w praktyce rolniczej jako nawóz potasowy, szczególnie pod te rośliny, które wymagaja bardziej zasadowego odczynu gleby i że pod względem wartości nawozowej nie ustępuje w niczym nawozom potasowym, zawierającym ten składnik pokarmowy w formie siarczanu czy chlorku. Zachęcają one również do przeprowadzenia

TABELA — TABLE III.

Przeciętna dzienna strata na wadze wazonów za cały okres wegetacji.
(The average loss of weight of the pots after the whole period of vegetation.)

Nr. serji (set)	Nr. wazonu (pot)	Strata na wadze w gramach (Loss of weight grams)		Różnica straty na wadze wazonów obsianych i kontrolnego (The difference in the loss of weight of unsown and of the verifying pots) — (grams)
		średnio — (average)		średnio — (average)
I	1 2	59,2 64,8	62,0	7,4
II	3 4	81,0 75,8	78,4	23,8
III	5 6	66,0 64,5	65,2	10,6
IV	7 8	123,5 104,5	114,0	59,4
V	9 10	116,0 114,0	115,0	60,4
	11	54,6	(wazon kontrolny nie obsiany) (the verifying pot unsown)	

dalszych i na większą skalę zakrojonych doświadczeń polowych z tym nowym krajowym nawozem potasowym.

Próby wyzyskania potasu zawartego w melasie do celów nawozowych są zagadnieniem opracowywanym obecnie również i poza granicami naszego kraju (1,2).

LITERATURA

(1) Srinivasan N., Cane molasses distillery slops. The problem of their disposal and the possibilities of profitable utilization for the recovery of potash. „Sugar" **36**, 31, (1941), Mysore, Sugar Co., India. — Cit. „Soils and Fertilizers", **4**, 198 (1941).

(2) Whitaker L. B. Production of molasses ash for use as fertilizer, J. A. S. T. Quart. **6**, No 2 (9), C. A. 38 (6124) — Cit. „Soils and Fertilizers", **8**, 34 (1945).

STRESZCZENIE.

„Kalit", nowy krajowy nawóz potasowy, jest produktem otrzymywanym z tzw. „węgla wywarowego", materiału powstającego przez wysuszenie i wyprażenie pozostałości po przeróbce melasy na alkohol. Zawiera on te wszystkie składniki mineralne, które burak cukrowy w czasie swej wegetacji pobiera z gleby, głównie zaś potas w formie węglanu (około 11% K_2O). Pod względem składu chemicznego „Kalit" odpowiada więc popiołowi roślinnemu, od którego odróżnia się większą zawartością węglanu wapniowego, co nadaje mu specjalnie korzystne własności.

W pracy niniejszej autorowie przedstawiają wyniki doświadczenia wazonowego, jakie przeprowadzili z tym nowym nawozem potasowym. Doświadczenie wykonano w kulturach piaskowych z rzodkiewką *(Raphanus sativus var. radicula)* w pięciu seriach, w których jako nawożenie podstawowe, wspólne dla wszystkich serii, zastosowano P w formie $CaHPO_4$, N w formie siarczanu amonowego i azotanu sodowego, Mg w formie $MgSO_4$ oraz Fe jako $FeCl_3$. Różnice w nawożeniu polegały bądź na wprowadzeniu K w formie „Kalitu" (seria V), bądź też K w formie chlorku i siarczanu z dodatkiem $CaCO_3$ w ilości równoważnej zawartości węglanów w „Kalicie" (seria IV), bądź K w formie chlorku i siarczanu bez dodatku $CaCO_3$ (seria III), bądź tylko $CaCO_3$ bez dodatku K (seria II) i wreszcie zarówno bez K jak i $CaCO_3$ (seria I).

Jak to wynika zarówno z danych zestawionych w tabeli I i II (przedstawiających świeżą i suchą masę zebranych plonów) jak i z załączonych fotografii (dokonanych w czwartym tygodniu oraz pod koniec 2-go miesiąca trwającej wegetacji), „Kalit" może być z powodzeniem użyty w praktyce rolniczej jako nawóz potasowy, szczególnie pod rośliny wymagające bardziej zasadowego odczynu gleby, nie ustępując przy tym pod względem wartości nawozowej w niczem nawozom potasowym, zawierającym ten składnik pokarmowy w formie siarczanu i chlorku.

Wyniki pracy niniejszej, będące pierwszą próbą zużytkowania dla celów rolniczych nowego źródła potasowego, jakie stanowi „węgiel wywarowy", produkt odpadkowy przemysłu gorzelnianego, zachęcają zarazem do podjęcia na szerszą skalę zakrojonych doświadczeń polowych z tym nowym, krajowym nawozem potasowym.

Zakład Chemii Rolniczej Uniwersytetu Jagiellońskiego.

SUMMARY

„Kalit" the new native potassic fertilizer, is a product obtained from so-called „distiller's-wash-coal" produced by drying and heating of the residuum, after making alcohol from molasses. It contains all the mineral ingredients which sugar beet collects from the soil during its vegetation, but mainly potassium in the form of the carbonate (about 11% K_2O). So in respect of chemical composition, „Kalit" corresponds to vegetable ashes from which it differs by a greater amount of calcium carbo-

nate ($CaCO_3$), which gives „Kalit" particularly adventageous properties.

In the present dissertation the authors introduce the results of experiments, made by the method of pots, with this new potassic fertilizer. The experiments were made in sand-cultures with radish *(Raphanus sativus var. radicula)* in five sets, in which the fundamental fertilization used in common for of all sets was: P in the form of $CaHPO_4$, N in the form of ammonium sulphate and sodium nitrate, Mg in the form of $MgSO_4$ and Fe as $FeCl_3$.

The differences in the fertilization lay in the introduction of K in the form of „Kalit" (set V) or in the form of KCl and K_2SO_4 together with $CaCO_3$, given as an addition in a quantity equivalent to the amount of carbonates in „Kalit" (set IV), or K in the form of KCl and K_2SO_4 with the omission of $CaCO_3$ (set III), or only $CaCO_3$ without addition of K (set II) and finally without K and $CaCO_3$ at the same time (set I).

As is evident as well from the data, compared in tables I and II (representing the fresh and dry matter of reaped crops), as from the added photographs (made in the forth week and at the end of the second month of persisting vegetation), this manure may be used successfully in the agricultural practice as a potassic fertilizer, particularly for plants, which for their growth need more alkali reaction; and in respect of its worth „Kalit" serving as fertilizer yields in nothing to potassic fertilizers, including the same nutrient ingredient in the form of K_2SO_4 and KCl.

The results of the present research, the first attempt to make use for agricultural purposes of a new source of potassium, i. e. the „distiller's-wash-coal" (a waste product of the distillery industry) — are an encouragement to undertake on a larger scale experiments in field-culture with this new native potassic fertilizer.

The Department of Agricultural Chemistry
of the Jagellonian University in Cracow.

DR INŻ. MICHAŁ TANIEWSKI
Zjedn. Przem. Farb i Lakierów, Gliwice.

O współpracy przemysłu organicznego z przemysłem lakierowym

Sur la collaborations des industries organique — synthétique et des vernis.

(Referat wygłoszony na Zjeździe Inż. i Techn. Przemysłu Chemicznego w Gliwicach, w dniu 8 września 1946 r.).

Często błędne pojęcie o przemyśle lakierowym mają ci, którzy się bliżej nie interesowali jego zagadnieniami. Przypuszczają oni, że wyrób farb polega jedynie na gotowaniu pokostu z oleju lnianego, oraz na rozcieraniu farb suchych na tym pokoście, natomiast wyrób lakierów lub emalii polega na zastąpieniu części pokostu naturalnymi żywicami, np. kopalem, wzgl. na zastąpieniu całości pokostu olejem lnianym, spolimeryzowanym przez dłuższe gotowanie w wyższej temperaturze. Pogląd taki mniej lub więcej odpowiadał rzeczywistości do końca pierwszej wojny światowej w 1918 r. Kiedy jednak w wyniku tej wojny rozpoczął się szybki proces odbudowy zniszczonego taboru kolejowego i floty, olbrzymi wzrost przemysłu samochodowego i ogromny rozwój lotnictwa, wówczas cały przemysł nabrał tempa produkcyjnego, jakiego dawniej nie posiadał. Oferowane szybko rozwijającemu się przemysłowi farby i lakiery, z 24-godzinnym schnięciem każdej warstwy z osobna hamowały rozwój przemysłu i musiały być zarzucone. Przemysł lakierowy musiał zastosować się do zmienionych warunków, szukać nowych dróg i dostarczać produktów, z których jedne schły szybko przy jednoczesnej trwałości, inne byłyby przyczepne do blach duraluminiowych na samolotach, jeszcze inne dobrze usztywniające płótna samolotowe, nie powiększając przy tym niebezpieczeństwa ogniowego itp. Przemysł samochodowy, okrętowy, lotniczy i wyrobu taboru kolejowego narzucał swe warunki techniczne przemysłowi lakierowemu. Konsumenci dyktowali czas schnięcia lakieru, ilość nakładanych warstw, jak również odporność na wszelkiego rodzaju wpływy. Przemysł lakierów w tych warunkach przystąpił do szybkiego udoskonalenia swych produktów, opierając się na nowych zupełnie surowcach. Nie sprostałby jednak temu zadaniu, gdyby nie wydatna pomoc całego przemysłu chemicznego, a w pierwszym rzędzie organicznego. Przemysł lakierowy potrafił zainteresować swoimi problemami przemysł organiczny, który przystąpił do intensywnego opracowania tej nowej dziedziny. Stacje doświadczalne do badania trwałości powłok, jakie dotychczas znajdowały się obok fabryk lakierów, pojawiły się na terenach wielkich koncernów przemysłu organicznego; tam odbywało się sprawdzanie wartości półfabrykatów dla fabryk lakierów. Przemysł organiczny rzucał na rynek coraz nowe wytwory, a

przemysł lakierowy przepuszczał je przez swój filtr doświadczalny; w wyniku tej współpracy niektóre nowe produkty mocno opanowały rynek, inne jako nie nadające się znikły. Niezbitym dowodem tego, że zadania były poważne, że widoki na rozwój omawianego przemysłu pomocniczego były olbrzymie, świadczy fakt, iż wytwórczością półproduktów zainteresowały się największe koncerny świata przemysłu organicznego, jak „I. C. I." w Anglii, „Dupont de Nemours", „American Cyanamid and Chemical Corporation" oraz „Hercules Powder" w St. Zj. Am. Półn. W Niemczech do końca ostatniej wojny fabrykacją półproduktów zajmował się między innymi wielki koncern „I. G. Farbenindustrie". Oprócz tego powstał szereg dużych fabryk, które wyłącznie poświęcały się tej produkcji, jak „Reichhold Chemicals", „Paramet Chemical Corp." w St. Zjednoczonych, „British Industrial Plastics Comp." w Anglii a „Kurt Albert" w Niemczech. Wyniki osiągnięte przez wspólne wysiłki przemysłu lakierowego i organicznego są następujące. W r. 1939 wyprodukowano w St. Zj. A. P. za 30 milionów dolarów lakierów bezbarwnych syntetycznych, za 42 miliony dolarów emalii kolorowych syntetycznych i za 45 milionów dolarów lakierów syntetycznych, zawierających nitrocelulozę. Podkreślam „lakierów syntetycznych, zawierających nitrocelulozę", z uwagi na to, że w skład nowoczesnych tzw. lakierów nitrocelulozowych wchodzi mniej tego produktu, a więcej syntetycznych żywic. Wartość ogólna wyrobów lakierowych wyżej wymienionych wynosiła w St. Zj. A. P. w 1939 roku 117 milionów dolarów, wobec 27 milionów dolarów za lakiery i emalie na żywicach naturalnych. Należy nadmienić, że sumy te nie odzwierciadlają całkowitej wartości wytworów przemysłu lakierowego, gdyż nie obejmują farb olejnych, lakierów spirytusowych itd.

W Polsce do wybuchu wojny w 1939 r. nasz młody jeszcze przemysł organiczny nie wykazywał inicjatywy w produkowaniu lakierowych półfabrykatów, nie mając zresztą ku temu odpowiednich warunków. Nie bacząc na to przemysł lakierowy starał się dorównać zagranicznemu i w tym celu korzystał z półfabrykatów importowanych. Obecna sytuacja, po przesunięciu granic na zachód i powiększeniu się baz surowcowych dla przemysłu chemicznego, a w związku z tym możliwość szerszego rozwoju przemysłu organicznego nakłada obowiązek na ten ostatni okazania większego zainteresowania dla przemysłu farb i lakierów. Jakkolwiek produkcja farb i lakierów w naszym kraju będzie stanowiła nieznaczną część produkcji St. Zj. A. P., to jednak będą to ilości poważne i możliwości rozwoju olbrzymie.

Obecnie miesięczna produkcja fabryk podległych Zjednoczeniu Przemysłu Farb i Lakierów wynosi 160 ton, natomiast zapotrzebowanie ocenia się na 600 ton i są wszelkie widoki jego zwiększenia się. Należy zdać sobie sprawę, że bez pomocy przemysłu organicznego nasz przemysł lakierowy będzie stale zależny od zagranicy i nie nabierze tego rozmachu, jaki odpowiada krajowemu zapotrzebowaniu. Program prac przemysłu organicznego w omawianej dziedzinie byłby olbrzymi, gdybyśmy zamierzali w ciągu względnie krótkiego czasu dorównać przemysłowi organicznemu za granicą. Z bogatego asortymentu żywic syntetycznych, plastyfikatorów, rozpuszczalników i barwników należy narazie wytwarzać te, które są dla przemysłu lakierów w danej chwili najważniejsze, z tym, że program minimalny będzie całkowicie opanowany w ciągu trzech lat. Z uwagi na pośpiech i na olbrzymie zagadnienia jakie ma jednocześnie do spełnienia przemysł organiczny w innych dziedzinach, oraz uwzględniając brak fachowców z branży lakierowej w przemyśle organicznym, przemysł lakierowy zamierza część prac dotyczących wyrobu półfabrykatów wykonać we własnym zakresie. Podjęto już produkcję modyfikowanych żywic, tzn. przeprowadzenie żywic syntetycznych typu bakelitowego w stan rozpuszczalny w benzynie lakowej i oleju lnianym, przez modyfikację z kwasem abietynowym z kalafonii; czynione są przygotowania do kondensacji bezwodnika kwasu ftalowego i kwasów tłuszczowych z gliceryną lub pentaerytrytem dla otrzymania żywic ftalowych.

Natomiast spodziewamy się pomocy przemysłu organicznego w wyrabianiu pentaerytrytu przez kondensację aldehydu octowego z formaliną. Pentaerytrytem zamiast gliceryną estryfikuje się kwasy z kalafonii, neutralizuje modyfikowane żywice fenolowe i prowadzi kondensacje z kwasem ftalowym w obecności kwasów tłuszczowych. Wyrób pentaerytrytu ma dla nas doniosłe znaczenie, gdyż substancja ta całkowicie zastępuje glicerynę, która nie jest do nabycia w dostatecznych ilościach i ma inne ważne zastosowania. Aldehyd octowy mógłby być wyrabiany na razie z alkoholu etylowego, ale byłoby rzeczą wielkiej wagi, gdyby przemysł organiczny włączył do swego trzechletniego planu syntezę z acetylenu przez przyłączenie wody w obecności soli rtęciowych. Na tej drodze powstawałyby zarazem możliwość większej produkcji kwasu octowego, którego brak odczuwamy dla wyrobu rozpuszczalników nitrocelulozowych: octanów etylu, butylu, amylu. Bez nich nie będzie się mógł rozwinąć wyrób lakierów nitrocelulozowych, a należy uwzględnić, że w tych

lakierach jest większa zawartość octanów, niż nitrocelulozy. Jednocześnie z podjęciem produkcji kwasu octowego z acetylenu przemysł lakierowy mógłby być zaopatrzony w polimeryzat octanu winylowego, otrzymywany przez działanie acetylenu na kwas octowy w obecności soli rtęciowych. Żywica ta bywa stosowana do wyrobu emalii schnących w wyższych temperaturach, oraz jako składnik lakierów nitrocelulozowych.

Powracając do bezwodnika kwasu ftalowego, jako surowca do wyrobu żywic ftalowych, należy nadmienić, że przemysł lakierowy zamierza uruchomić aparaturę do wyrobu tego produktu we własnym zakresie. Powyższa decyzja została powzięta z uwagi na doniosłość, jaką ten problem dla nas posiada; po pierwsze zaoszczędzimy bowiem w ten sposób około 50% oleju lnianego, a powtóre sprawa musi być realizowana jak najszybciej, gdyż już obecnie nie mamy możności zaspokoić wymagań na szybkoschnące farby. Spodziewamy się, że nie będzie to hamowało wysiłków przemysłu organicznego w tym samym kierunku, jeżeli uwzględnimy, że mamy w kraju olbrzymie ilości naftalenu, który nie znajduje zastosowania, a który moglibyśmy eksportować najlepiej w formie żywic ftalowych, zajmując na rynkach zagranicznych miejsce zwolnione przez zniszczony przemysł niemiecki. Należy zaznaczyć, że wartość eksportowanych z Niemiec żywic syntetycznych wynosiła w 1936 roku 7.300.000 marek, w roku 1937 już 9.800.000 marek i stale wzrastała w latach następnych.

W związku z produkcją bezwodnika kwasu ftalowego nadmieniam, że według analogicznej metody jest wyrabiany z benzenu kwas maleinowy, który również bardzo interesuje przemysł lakierowy. Oto w przemyśle lakierowym jest szeroko stosowana kalafonia uszlachetniona bądź przez estryfikację gliceryną lub pentaerytrytem, bądź przez modyfikację z żywicą typu bakelitowego. Pomimo przeprowadzonych w wymieniony sposób zmian w cząsteczce kwasu abietynowego, podwójne wiązania pozostają w niej nienaruszone i podlegają samoutlenianiu się, przez co warstwa farby lub lakieru, która zawiera uszlachetnioną żywicę względnie szybko kruszeje i żółknie. Dzięki jednak połączeniu wiązań podwójnych z kwasem maleinowym według reakcji D i e l s - A l d e r a, otrzymuje się z kalafonii produkty nie żółkniejące, które mogą być stosowane do emalii białych oraz emalii schnących w wyższej temperaturze w piecach. Żywica ta, zwana maleinową, zajmuje obecnie poważne miejsce w asortymencie lakierowych półproduktów. Szczególnie dobre wyniki osiąga się przez stosowanie żywic maleinowych łącznie z żywicami mocznikowymi. Produkt wyjściowy dla tych ostatnich, mocznik, jest wyrabiany drogą pełnej syntezy z amoniaku i bezwodnika węglowego. Kondensację mocznika z formaliną przeprowadza się w roztworze alkoholu etylowego lub butylowego w obecności nieznacznych ilości kwasu. Żywice mocznikowe zdobyły duże znaczenie praktyczne w przemyśle lakierowym, gdyż nadają się zarówno do emalii schnących na powietrzu jak i w piecu, a są też bardzo cennym dodatkiem do lakierów nitrocelulozowych. Te ostatnie, jeżeli zawierają żywicę mocznikową, dają po wyschnięciu błonę pełną, twardą, bezbarwną i o wysokim połysku.

Jeżeli chodzi o lakiery nitrocelulozowe, to oczekujemy współpracy przemysłu organicznego w wyrabianiu trudnolotnych rozpuszczalników i plastyfikatorów. Zamiast olbrzymiego asortymentu trudnolotnych rozpuszczalników, sprzedawanych na rynkach zagranicznych, nasz przemysł lakierowy zadowoli się na razie jednym tylko rozpuszczalnikiem o lotności 50 — 70 w stosunku do eteru jako jednostki; dla przykładu podaję octan glikolu etylenowego lub eter etylowy kwasu mlekowego.

Tak samo podchodzimy do sprawy plastyfikatorów. W pierwszym okresie, zanim przemysł organiczny nie będzie miał większych możliwości szerokiego rozwinięcia produkcji pomocniczej dla przemysłu lakierowego, zadowolimy się jednym plastyfikatorem naprz. ftalanem dwubutylowym.

Jeszcze jednym spoiwem, którego brak mocno odczuwa przemysł lakierowy, spoiwem w pewnym stopniu podobnym do nitrocelulozy, jest kauczuk chlorowany, zwany wełną kauczukową. Już przed wojną stosowano u nas ten produkt, który sprowadzano wówczas z zagranicy; byłoby wielce pożądane, by nasz przemysł organiczny przystąpił do jego fabrykacji. Kauczuk chlorowany, jako część składowa farb olejnych, a nawet miniowych, znacznie poprawia wodoodporność tych farb; jest niezastąpiony w farbach do malowania części podwodnych okrętów i oddaje ogromne usługi w kwaso- i ługoodpornych emaliach dla przemysłu chemicznego, a nadto jest pożądany w lakierach izolacyjnych, gdyż nie zmienia swych własności dielektrycznych w zależności od wilgoci. Kauczuk chlorowany jest wyrabiany przez wprowadzenie gazowego chloru do roztworu kauczuku w czterochlorku węgla aż do związania 65% chloru. Z tego wynika, że sprowadzając kauczuk z zagranicy w gotowym produkcie będziemy mieli tylko 35% składnika importowanego. W razie podjęcia produkcji kauczuku chlorowanego należy jednocześnie przystąpić do fabrykacji odpowiedniego plastyfikatora dla tego spoiwa. Najwłaściwszym pla-

styfikatorem, który nie obniża ługo- i kwasoodporności kauczuku chlorowanego, jest dwufenyl chlorowany.

Współpracy ze strony przemysłu organicznego oczekujemy również w wyrobie barwników. Nasz przemysł farb suchych, który wyrabia farby klejowe odczuwa brak błękitu patentowego oraz zieleni diamentowej, a przemysł lakierowy, który ma duże wymagania odnośnie światłotrwałości używanych przez siebie pigmentów już obecnie odczuwa brak czerwieni toluidynowej tj. zdwuazowanej 3-nitro-4-toluidyny sprzężonej z beta-naftołem oraz Bordeaux Helionowego BL, czyli zdwuazowanej alfa-naftyloaminy, sprzężonej z kwasem 1-naftolo-5-sulfonowym. Pigmenty te używane są między innymi do emalii sygnałowych dla kolejnictwa, tramwajów, skrzynek pocztowych itp.

Dla ścisłości należy zaznaczyć, że nakreśliliśmy tutaj program produkcyjny w skromnych rozmiarach, licząc się z efektywnymi możliwościami. Choćby program ten został zrealizowany, to i wtedy przemysł lakierowy będzie zmuszony sprowadzać z zagranicy takie surowce jak olej tungowy, dwutlenek tytanu oraz tlenki manganu i kobaltu do wyrobu suszek.

Na zakończenie należy jeszcze podkreślić, że naszkicowany program wymaga ścisłej współpracy obydwu zainteresowanych przemysłów. Przemysł farb i lakierów organizuje swoją radę naukowo-techniczną i trzeba przypuszczać, że przemysł organiczny również posiada już lub organizuje taką radę. Byłoby pożądane, gdyby w radach tych zasiedli przedstawiciele obu przemysłów, gdyż taka współpraca przyniosłaby niewątpliwie duże korzyści dla obydwu stron.

RÉSUMÉ

L'auteur expose la signification de l'industrie organique, synthétique, fournissant les sous - produits nouveaux à l'industrie des peintures et vernis. Ces matières premières comprennent, outre les résines synthétiques du type bakélitique, la penta-erythrite, l'acide acétique et de nombreux acétates alcoylés, les acétates de polyvinyle, l'anhydride phtalique et maléique, l'urée et les résines à base d'urée, le glycol éthylène, le caoutchouc chloré, le chlorodiphényle, ainsi que divers colorants et pigments. Une collaboration étroite entre l'industrie organique, synthétique et celle des vernis exige la présence d'un esprit d'entente mutuelle aux conseils scientifiques et techniques des deux industries.

ZAKŁADY CHEMICZNE „HAJDUKI"
Chorzów-Batory

W sprawie artykułu dr inż. Z. Klonowskiego: „Zagadnienie samowystarczalności w dziedzinie farb i lakierów"

Au sujet de l'article de Z. Klonowski: „Le problème de l'indépendance de l'industrie nationale dans le domaine des peintures et vernis".

W artykule dr Z. Klonowskiego, umieszczonym w „Przeglądzie Chemicznym" **5**, 32—36 (1947) pt. „Zagadnienie samowystarczalności w dziedzinie farb i lakierów" podaje autor na str. 33: „Produkcja żywicy kumaronowej zaliczanej obok kalafonii do surowców lakierniczych pośledniej wartości, spadła w Polsce po wojnie do niespełna 5 ton miesiecznie, przy czym żywicę tę otrzymuje się głównie w gatunkach najmniej pożądanych, bo ciemnych i niskotopliwych".

W związku z tym „Zakłady Chemiczne „Hajduki" w Chorzowie-Batorym przesyłają następujące sprostowanie:

„Produkcja wyborowych gatunków żywicy kumaronowej w fabryce „Hajduki" wynosiła w IV kwartale ub. roku około 24 ton miesięcznie, a więc wzrosła w stosunku do liczby podanej przez autora artykułu więcej niż czterokrotnie. Żywicę otrzymuje się w rozmaitych gatunkach i to również bardzo jasną, określaną jako żywica kumaronowa 501 (pięć zer). Fabryka w każdej chwili może się podjąć produkcji żywic wysokotopliwych, na przeszkodzie stoi brak pewnych soli przyśpieszających polimeryzację, których w tej chwili, mimo usilnych starań dostać nie możemy. Dotychczas otrzymywane żywice wysokotopliwe były ciemniejsze od niskotopliwych. Fabryka opracowała własne metody otrzymania żywicy kumaronowej szczególnie jasnej 6 do 7 zer, o temperaturze mięknienia powyżej 120°. Również do produkcji tych żywic stosuje się pewne sole, którymi w ilościach potrzebnych do produkcji fabryka nasza nie dysponuje.

Na produkowane w tej chwili przez nas gatunki żywicy kumaronowej mamy duże zapotrzebowanie i np. w samym tylko grudniu 1946 r. wysłaliśmy 43 t żywicy kumaronowej. Niemniej bylibyśmy bardzo wdzięczni za wskazanie nam źródeł, z których moglibyśmy zaopatrzyć się w sole nieorganiczne, abyśmy mogli rozpocząć produkcję specjalnych gatunków żywic. Oprócz wyżej wymienionych ilości, produkujemy miesięcznie ok. 15 t tzw. paku kumaronowego, który jest właściwie poślednim gatunkiem żywicy kumaronowej".

Poza tym odsyłamy czytelników w tej sprawie do obszernego artykułu inż. K. Wiszniowskiego i inż. M. Wnęka pt.: „Żywica kumaronowa, krajowy surowiec o wielostronnym zastosowaniu", „Przegląd Chemiczny", **4**, 121, (1946), gdzie bliżej zostało omówione zastosowanie i własności krajowych żywic kumaronowych.

RÉSUMÉ

Les établissements chimiques „Hajduki" à Chorzów-Batory rectifient les informations inexactes, données par Z. Klonowski dans son article (Przegląd Chemiczny, 5, 32). Cette inexactitude concerne la production des résines de coumarone en Pologne, prétendue d'être quantitativement et qualitativement insuffisante. Les établissements chimiques „Hajduki" ont expédié en décembre (1946) 43 t. de résines. Or, cette quantité est d'environ 10 fois supérieure aux données de Z. Klonowski. En outre, ces établissements sont aptes de produire des résines à point de fusion élevé et de teinte claire, à condition toutefois de l'obtention de certains sels, servant de catalyseurs de polymérisation pour les variétés des résines de qualité supérieure.

PRZEGLĄD LITERATURY

Chemia analityczna.

Oznaczanie soli słabych kwasów przez miareczkowanie w złożonych rozpuszczalnikach organicznych. Santi R. Palit, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. Vol. **18**, Nr 4 (1946).

Sole metali alkalicznych słabych kwasów organicznych i nieorganicznych mogą być oznaczane miareczkowo, jeśli jako rozpuszczalnika użyje się mieszaniny glikolu z wyższym alkoholem lub z chloroformem. Miareczkuje się roztworem kwasu solnego lub nadchlorowego w tym samym rozpuszczalniku. Miareczkowanie przeprowadza się potencjometrycznie lub używa się jako wskaźników czerwieni metylowej albo oranżu metylowego. Również słabe zasady organiczne jak anilina, toluidyna itp. dają się oznaczać w ten sposób.

(Wolfram).

Zastosowanie platynowego termometru oporowego do pewnych problemów technicznych i fizyko-chemicznych. Daniel R. Stull, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. Vol. **18**, Nr 4 (1946).

Autor omawia budowę i zastosowania platynowego termometru oporowego. Zaletą termometru jest szeroki zakres temperatur (—90° C do +660° C) i dokładność pomiaru (do 0,01° C). W artykule opisano zastosowanie termometru do badań kryoskopowych, ebulioskopowych i do aparatu, służącego do mierzenia rozpiętości temperatury wrzenia substancji niezupełnie jednorodnych. Przyrząd zapisujący automatycznie wskazania termometru ułatwia w dużym stopniu pomiary. Pierwszym z opisanych jest aparat pozwalający na ustalenie stopnia zanieczyszczenia badanej substancji z obniżenia temperatury krzepnięcia. Dane potrzebne odczytujemy z diagramu przyrządu samopiszącego. Otrzymane wyniki zależą od spełnienia następujących warunków: 1) zanieczyszczenia pozostają w fazie ciekłej, 2) zapewniona jest stała szybkość krystalizacji, 3) istnieje równowaga termiczna między fazą stałą a ciekłą, wreszcie 4) roztwór możemy uważać za idealny, do którego stosują się prawa van't Hoffa. Im bardziej warunki doświadczalne zbliżają się do idealnych, tym pewniejsze są wyniki. Dla zanieczyszczeń wynoszących około 2% molowych, dane uzyskane tą drogą są zupełnie ścisłe.

Drugim z kolei aparatem jest odmiana ebulioskopu, w którym można pod różnymi ciśnieniami oznaczyć temperatury wrzenia badanych substancji. Wahania ciśnienia w czasie pomiaru nie powinny przekraczać 0,02 mm słupa rtęci.

Trzeci wreszcie aparat pozwala na szybkie ustalenie zakresu temperatur wrzenia substancji. Ilość frakcji i temperatury ich wrzenia odczytuje się z diagramu.

(Wolfram).

Kolorymetryczne oznaczanie żelaza w obecności dużych ilości miedzi i niklu. R. H. Greenburg, Eng. Ind. Chem. Anal. Ed. Vol. **18**, Nr 4 (1946).

Odczynnikiem na żelazo jest 1,2-dwuoksybenzeno-3,5-dwusulfonian dwusodowy (Tiferron). Metoda pozwala na wykrycie 0,025% żelaza w niebieskim roztworze siarczanu miedziowego bez uprzedniego oddzielenia miedzi. Pomiary robiono spektrofotometrem Coleman'a model 11. Do pomiarów używano światła o długości fali 500 milimikronów. Dla 490 m. mikr. Tiferron wykazuje maksimum pochłaniania, a w pobliżu 550 leży minimum pochłaniania niklu i miedzi. Zależność między stężeniem żelaza a % przepuszczonego światła podaje autor na wykresie. Z wykresu odczytuje się również poprawki uwzględniające zawartość miedzi i niklu. Obecność arsenu i antymonu nawet w dużych stężeniach nie wpływa na pomiar.

(Wolfram).

Konduktometryczne miareczkowanie za pomocą odczynników organicznych. J. F. Corwin i H. V. Moyer, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. Vol. **18**, Nr. 5 (1946).

Jeśli do roztworu zawierającego jony $Cu^{\cdot\cdot}$ będziemy

dodawali mianowanego roztworu cupferronu (sól amonowa nitrozofenylohydroksylaminy) to zacznie wydzielać się trudno rozpuszczalna sól miedziowa, a jony $Cu^{\cdot\cdot}$ zostaną zastąpione bardziej ruchliwymi jonami amonowymi. W efekcie da to zwiększenie przewodnictwa aż do momentu wyczerpania jonów $Cu^{\cdot\cdot}$; dodawanie dalszych porcji cupferronu powoduje łączenie się tego ostatniego z jonami wodorowymi roztworu i gwałtowny spadek przewodnictwa. Miedź w brązach może być oznaczana bez usuwania cyny (gdy Sn nie przekracza 5%). Ołów, cynk, nikiel i kobalt nie wpływają na wyniki. Żelazo strąca się razem z miedzią, co daje w sumie wyniki za wysokie. Żelazo w rudach można oznaczać przez miareczkowanie konduktometryczne kwasem sulfosalicylowym lub jego solą amonową. Roztwór żelaza przygotowuje się jak zwykle, z tą tylko różnicą, że zamiast redukcji do żelaza dwuwartościowego, utlenia się je wodą bromową lub perhydrolem do żelaza trójwartościowego.

(Wolfram)

Kolorymetryczne oznaczanie kobaltu z pomocą rodanku amonowego. R. S. Young i A. J. Hall, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. Vol. **18,** Nr 4 (1946).

Szybka ta i dokładna metoda, pozwalająca na oznaczanie kobaltu w obecności innych jonów, ma duże zastosowanie w laboratoriach hutniczych i przemysłu metalowego, gdzie dokonuje się seryjnych oznaczeń kobaltu. Pozwala na oznaczanie kobaltu w próbach zawierających od 0,01%, do 4% kobaltu. Powstający niebieski związek $(NH_4)_2Co(SCN)_4$ jest ekstrahowany za pomocą organicznych rozpuszczalników (np. acetonu). Zawartość kobaltu oznacza się na drodze fotoelektrycznej lub przez porównanie z wzorcami. Za wzorce służą roztwory siarczanu miedzi. (Wolfram).

Technologia nieorganiczna.

Odsolenie wody morskiej. H. Z. Tiger, M. Lane, V. J. Calise. Ind. Eng. Chem. **38,** 1130 (1946).

Metodę opracowano celem zaopatrzenia w wodę do picia lotników lądujących przymusowo na morzu. Ze względu na konieczność szczupłego ekwipunku lotnicy otrzymywali początkowo jedną lub kilka blaszanek z wodą (473 cm³) niepełnych, aby nie pękały przy zamarzaniu. Dowództwa brytyjskie i amerykańskie zleciły opracowanie metody otrzymania wody do picia z wody morskiej, któraby znacznie zwiększyła tę szczupłą dawkę. W wyniku długich badań ustalono skład masy odsalającej, która sprasowana w cegiełki, pozwalała na odsolenie 11-krotnej objętości wody. W sumie, pakunek tej samej objętości, co blaszanka z wodą, dawał około 15 razy więcej wody do picia.

Głównym składnikiem masy odsolającej jest zeolit srebrowy, produkowany w następujący sposób. Przez zmieszanie roztworów krzemianu sodowego i glinianu sodowego otrzymywano żel glino- krzemianu, który po oddzieleniu na prasie filtracyjnej, starannie suszono i po rozdrobnieniu poddawano działaniu roztworu azotanu srebra. Zeolit srebrowy usuwa chlorki, wiążąc tak kationy, jak i chlor. Do usuwania siarczanów próbowano użyć zeolitu barowego, który jednak działa zbyt wolno. Zamiast tego dodawano małą ilość wodorotlenku barowego. Dla lepszego usuwania chlorku, dodawano jeszcze małą ilość tlenku srebrowego. Oprócz tych trzech głównych składników masa zawierała małą ilość węgla drzewnego dla poprawienia smaku (z opakowania i naczynia z masy sztucznej), oraz bentonitu, który sprawia, że bardzo twarde cegiełki rozpadają się w wodzie w ciągu 2—5 minut.

(Błasiak).

Otrzymywanie tlenku glinowego z gliny. O. Redlich, C. C. March, M. F. Adams, F. H. Sharps, E. K. Holt i J. E. Taylor. Ind. Eng. Chem. **38,** 1181 (1946).

Według podanych przez autorów porównań, metoda ich daje znacznie lepsze wyniki, niż podobne metody dotychczas publikowane. Glinę kalcynuje się naprzód w 600⁰ — 800⁰; optimum temperatury zależy od gatunku gliny. Rozpuszczanie Al_2O_3 odbywa się w szeregu naczyń, przez które roztwór przepływa w przeciwprądzie, przy 50 — 60⁰. Glinę najbardziej wytrawioną traktuje się rozcieńczonym kwasem siarkowym. Do tego roztworu wprowadza się następnie SO_2. W ten sposób otrzymuje się roztwór zawierający siarczyn i siarczan glinowy o koncentracji około 60 g Al_2O_3 w litrze. Przez ogrzewanie roztworu rozkłada się siarczyn, SO_2 wraca do rozpuszczania, i cała zawartość Al_2O_3 wytrąca się w postaci zasadowego siarczanu, łatwo się filtrującego. Stosunek siarczanu do siarczynu może wahać się szerszych granicach. W trzech podanych przykładach strącania, stosunek Al_2O_3 w postaci siarczanu do Al_2O_3 w postaci siarczynu wynosi od 1 : 3 do 1 : 5. Wytrawianie jednej porcji gliny trwa 8 dni, wydajność Al_2O_3 90%.

Osad zasadowego siarczanu zawiera pewną ilość krzemionki (około 2% w stosunku do Al_2O_3), co powoduje, że dalsza przeróbka jest skomplikowana. Zamiany siarczanu na tlenek dokonać można łatwo przez przemycie obliczoną ilością ługu sodowego. Otrzymany roztwór Na_2SO_4, proponują autorzy rozdzielić przy pomocy elektrolizy na H_2SO_4 i NaOH. Usunięcie krzemionki wymaga całkowitego rozpuszczenia w ługu sodowym i ogrzewania roztworu przez 6 godzin w autoklawie do 150⁰. Krzemionka wytrąca się prawie całkowicie wraz z resztkami żelaza. Główna część żelaza pozostaje w roztworze pierwotnym w postaci dwuwartościowej i nie wytrąca się z zasadowym siarczanem glinu, o ile nie ma dostępu powietrza.

(Błasiak).

Topiony fosforan trójwapniowy. T. P. Hignett, T. N. Hubbuch. Ind. Eng. Chem. **38,** 1208 (1946).

Praca ta nawiązuje do prób, prowadzonych od wielu lat przez „Tennessee Valley Authority" nad termiczną przeróbką fosforytów. Fosforyt zmieszany z krzemionką i ogrzewany do 1400⁰ w obecności pary wodnej traci fluor szybko. Po reakcji pozostaje $Ca_3(PO_4)_2$ (obok $CaSiO_3$), który jest dobrym nawozem. Próby wykonania reakcji w piecu obrotowym musiały być zarzucone, z powodu zbyt wielkich trudności. Dalsze próby robiono powyżej temperatury topnienia. Badania orjentacyjne wykazały, że usuwanie fluoru ze stopionej masy idzie dobrze. Na podstawie prób nawożenia ustalono maksimum zawartości fluoru w produkcie na 0,4%.

Do prób półtechnicznych zbudowano piec szybowy 1,5 m średnicy i 5 m wysokości; w dolnej części pieca, poniżej palników, było bagno stopionego produktu, który od czasu do czasu wypuszczano. Stop chłodzono silnym

strumieniem wody i w ten sposób otrzymywano go w postaci piasku. Przy opalaniu olejem, gazy spalinowe zawierały 14% pary. Wystarczyło to do uzyskania 0,15 do 0,36% fluoru w produkcie. Piec był zasilany fosforytami, nieoddzielonymi od złoża albo też mieszaniną fosforytów bogatych z nieoddzielonymi. Zawartość SiO_2 była czasem wyższa, niż potrzebna do reakcji. Materiał mielono i po zwilżeniu wyciskano w formie wałków, którymi zasilano piec (nie susząc ich przedtem). Produkcję pieca półtechnicznego zużywano w rozległych badaniach rolniczych, które wykazały, że wyniki nawożenia są równe wynikom otrzymanym z superfosfatem. Standartowe metody oceny nawozów fosforowych przez rozpuszczanie w cytrynianie amonowym, lub w kwasie cytrynowym zawodzą w tym wypadku, dając 75% w pierwszym i 80% rozpuszczalności w drugim wypadku.

Wyniki prób półtechnicznych pozwoliły na stwierdzenie, że można w tańszy sposób niż za pomocą kwasu, otrzymać nawóz równorzędny superfosfatowi. Dla uzyskania dokładniejszych danych zbudowano dwa piece, liczone na produkcję po 60 t dziennie. Puszczono je w ruch w czerwcu 1945 r. Piece miały 2,6 m średnicy i 14 m wysokości. Produkcja osiągnęła w maju 1946 r. przeciętnie 80 t dziennie, a więc o 30% więcej, niż projektowano. Piec opalano dwoma palnikami olejowymi, nie dodając pary. Okazało się, że najkorzystniej jest utrzymywać atmosferę lekko redukcyjną, lub najwyżej obojętną. Gazy spalinowe nie zawierały wcale tlenu, a 0,5% CO. Temperatura stopu zbierającego się na dnie pieca wynosiła 1400° do 1480°. Wycieki wypuszczano do wymurowanych koryt, chłodząc silnym strumieniem wody. W ten sposób uzyskuje się oprócz nagłego oziębienia, zupełne rozpadnięcie się materiału. Przed wysyłką, materiał przesiewa się, oddzielając najgrubsze kawałki (wyżej 30 mm), które wracają do pieca, następnie suszy się, przesiewa przez sito nr 10 (do 2 mm ziarna) i grubsze części miele na młynie młotowym. Drobniejsze mielenie okazało się niepotrzebne, gdyż próby rolnicze wykazały, że fosforan w formie piasku był równie dobrze przyswajany, jak drobno zmielony.

Badania mikroskopowe i rentgenograficzne wykazują, że chłodzony materiał zawiera „alfa" fosforan trójwapniowy, szklistą masę krzemianu wapniowego wraz z Al_2O_3 i Fe_2O_3 i małe ilości SiO_2 i fluorapatytu. Produkt nie chłodzony zawierał „beta" fosforan trójwapniowy.

Przez ponowne przetopienie w tym samym piecu można obniżyć zawartość fluoru do 0,1% i niżej. Z takim produktem wykonano próby odżywiania zwierząt uzyskując zupełnie dobre wyniki.

(Błasiak)

Ulepszona preparacja azotanu guanidyny. K. G. Herring, L. E. Toombs, R. S. Stuart i G. F. Wright. Ind. Eng. Chem. **38,** 1315 (1946).

Podstawą nowej metody jest użycie dodatku mocznika do azotanu amonowego i przez to obniżenie temperatury topnienia. Większe ilości mocznika przeszkadzają reakcji. Do pracy przyjęto stop o 15% mocznika, topniejący w 120°. W kociołku o objętości 6,17 l stapia się mieszaninę 2200 g azotanu amonowego i 330 g mocznika. Mieszając silnie dodaje się w ciągu 30 min. 494 g azotniaku. Amoniak uchodzący jest suchy. Stop ogrzewa się jeszcze przez 2 godziny, następnie rozcieńcza się 1220 g wody. Z gorącego roztworu (95 — 100°) wytrąca się $CaCO_3$ działaniem amoniaku i CO_2 i sączy na gorąco. Z przesączu oziębionego do 250° krystalizuje 454 g azotanu guanidyny, oraz około 10% azotanu amonowego. Zanieczyszczenie można odmyć wodą, tracąc przy tym 4 — 8% produktu. Przesącz odparowuje się w próżni do zawartości wody poniżej 0,5% i po uzupełnieniu ilości azotanu amonowego używa powtórnie. Wydajność przewyższa 90%. Otrzymany azotan guanidyny jest bardzo czysty. Autorzy przypuszczają, że przez przedłużenie czasu nasypywania azotniaku można będzie znacznie zmniejszyć używany nadmiar azotanu amonowego.

(Błasiak)

Wpływ pary wodnej na wydajność ozonizatora. C. E. Thorp i W. J. Armstrong. Ind. Eng. Chem. **38,** 1319 (1946).

Badania były prowadzone na nowego typu ozonizatorach, wytwarzanych przez pewną firmę amerykańską. Wpływ wilgoci w powietrzu jest bardzo wielki; począwszy od zawartości 0,001 g wody na 1 g powietrza (punkt rosienia = 17°) ilość wytworzonego ozonu bardzo silnie spada. Badania w różnych temperaturach wykazały, że wpływ ma zawartość absolutna; wpływ wilgotności względnej jest niewielki

(Błasiak).

Zużytkowanie anhydrytu w Anglii. Chemical Age, **55,** 1432, 695 (1946).

W grudniowym zeszycie „Chemical Age", ogłoszono nie znane dotychczas wiadomości o przerabianiu anhydrytu w wielkiej fabryce koncernu „I. C. I." w Billingham. W r. 1926 odkryto pod terenem fabryki (jest to największa fabryka azotowa w Anglii) w głębokości 240 m, wielką żyłę anhydrytu o 90% czystości. W miejscu tym zbudowano kopalnię z dwoma szybami. Wydobywany anhydryt przerabia się na kwas siarkowy i cement, a w drugim dziale fabryki na siarczan amonowy.

Trzy tylko fabryki w świecie stosują anhydryt do produkcji kwasu siarkowego i cementu. Druga jest w Niemczech, trzecia we Francji, obecnie nieczynna. W Billingham anhydryt miele się z dodatkiem koksu i gliny o odpowiednim składzie chemicznym, tak aby po wypaleniu otrzymać klinker cementowy. Skład mieszaniny kontroluje się przez analizowanie próbek co 2 godziny. Wypalanie prowadzi się w dwu piecach obrotowych 80 m długości i 2,7 m średnicy, opalanych pyłem węglowym. Przebieg wypalania kontroluje się pomiarami temperatur, ciśnienia przepływu i analizami gazu. Wielkie trudności były w początkach z powodu niszczenia się wyłożenia pieców.

Wychodzący z pieca klinker ma około 1000°. W bębnach chłodzących ogrzewa on powietrze do palników, a sam schładza się do 100 — 150°. Gazy wychodzące z pieca zawierają dużo pyłu. Ciekawe jest, że początkowo stosowane elektrostatyczne odpylanie gorących gazów źle działało. Obecnie służy do tego duży cyklon, wyłożony cegłą ogniotrwałą. Za cyklonem ochładza się gazy w wieżach zraszanych wodą. Woda wychodząca z wież ma 70°, aby uniknąć absorbcji SO_2. Po płuczce wodnej odpylacz elektrostatyczny Cottrella usuwa mgłę wodną i resztki pyłu; następnie gaz przechodzi przez wieże zraszane stężonym kwasem siarkowym. Czysty, zimny i suchy gaz dostaje się następnie do kontaktowego urządzenia, tłoczony turbodmuchawami. Jako katalizatora używa się platyny osadzonej na żelu krzemionkowym; tylko na jednym próbnym konwertorze używa się katalizatora wanadowego. Dzienna produkcja kwasu wynosi 300 — 310 t.

Anhydryt przeznaczony do przeróbki na siarczan amonowy miele się bardzo drobno w młynach kulowych, z klasyfikowaniem powietrznym. Zmielony materiał zbiera się w cyklonie i filtrach workowych i stąd przechodzi do reaktorów cylindrycznych (8 w serii), w których miesza się z roztworem zawierającym 23% CO_2 w formie węglanu i kwaśnego węglanu amonowego (mniej więcej po połowie). Zawiesina z ostatniego reaktora, zawierająca roztwór siarczanu amonowego i węglan wapniowy, filtruje się dwukrotnie na próżniowych filtrach obrotowych. Błoto z pierwszych filtrów rozrabia się popłuczynami z drugich fitrów. Do przemywania osadu na pierwszych filtrach jest używany przesącz z drugich filtrów; przemywanie drugich odbywa się wodą. Węglan wapniowy zużywa się do fabrykacji cementu i do mieszania z azotanem amonowym przy produkcji saletrzaku. Roztwór siarczanu amonowego ogrzewa się naprzód do wrzenia dla wypędzenia resztek NH_3 i CO_2 a następnie odparowuje w próżniowym odparowaczu i krystalizuje. (Błasiak).

Światowy przemysł azotowy. Chem. Age. **1947,** 160.

łych osobno nie wymienionych krajach Europy (z wyjątkiem ZSSR). Do zmniejszenia tej ostatniej pozycji walnie przyczyniło się zniszczenie przemysłu azotowego w Niemczech. Również bardzo ciekawe są cyfry spożycia azotu. Ogromny wzrost konsumcji w porównaniu ze stanem przedwojennym nastąpił w Kanadzie, USA i Anglii, w dalszym ciągu wzrost już mniejszy jest do zanotowania w Indiach, Norwegii i Francji. Spadek zaś konsumcji nastąpił w Japonii, Holandii, Chinach i krajach Europy osobno nie wymienionych.

Zwiększenie zużycia azotu w Anglii tłumaczy się znacznym zwiększeniem obszaru wziętego pod uprawę, ktory wzrosł z 8,8 milionów akrów w r. 1939 do 14,4 milionów w r. 1944. W porównaniu do roku 1938/39 produkcja światowa wykazuje spadek bardzo poważny i w wyniku tego nastąpiło znacznie skurczenie się spożycia, co oczywiście jest mocno niepokojące ze względu na tak trudną sytuację na odcinku wyżywienia. Równocześnie spadek produkcji przy wzrastającej tendencji w spożyciu, otwiera przemysłowi azotowemu duże bardzo możliwości eksportowe.

(Bobrownicki).

W tonach azotu:

	1945/46		1938/39		1937/38	
	Produkcja	Spożycie	Produkcja	Spożycie	Produkcja	Spożycie
Kanada	179.000	21.000	49.500	10.000	51.500	9.500
U.S.A.	520.000	611.000	188.000	332.000	185.500	327.000
Chile	254.000	5.000	225.000	5.000	224.000	5.000
Pozostałe państwa Ameryki i wyspy amerykańskie	1.000	28.000	1.000	38.000	1.000	23.500
Australia	7.000	17.000	6.000	14.000	4.500	15.000
Japonia	80.000	80.000	425.000	419.500	416.500	454.500
Chiny	10.000	10.000	1.000	30.000	1.000	28.500
Indie (Cejlon)	6.000	45.000	5.000	29.500	5.000	26.500
Pozostała Azja	—	8.000	—	44.000	—	42.500
Egipt	—	65.000	—	77.500	—	76.500
Pozostała Afryka	—	11.000	—	18.500	—	19.500
Anglia	248.000	166.000	128.000	68.500	135.000	68.000
Norwegia	91.000	23.000	85.000	11.000	85.500	10.000
Belgia	87.000	90.000	84.000	53.500	82.500	54.500
Holandia	25.000	80.000	105.000	95.000	104.500	86.500
Francja	70.000	220.000	150.000	184.000	148.500	175.000
Pozostałe państwa Europy (z wył. ZSSR)	300.000	400.000	1.090.000	1.026.000	937.000	975.000
Suma (bez ZSSR)	1.878.000	1.880.000	2.542.500	2.456.000	2.382.000	2.397.000

Po siedmioletniej przerwie ukazało się po raz pierwszy po wojnie sprawozdanie „British Sulphate of Ammonia Federation" za okres czasu od czerwca 1945 do czerwca 1946 r. Jest to niezmiernie ciekawy dokument, dający obraz zmian, jakie na odcinku przemysłu azotowego dokonały się w wyniku ostatniej wojny światowej. Produkcje oraz zużycie azotu w latach 1945/46 oraz 1938/39 i 1937/38 obrazuje niżej podane zestawienie:

Z powyższych cyfr wnioskować można, że przemysł azotowy został bardzo poważnie rozbudowany w U.S.A., Kanadzie i Anglii, pewne zwiększenie produkcji jest do zanotowania w Chile, Norwegii i Belgii, katastrofalny spadek produkcji nastąpił w Japonii, mniejszy zaś, choć bardzo jednak znaczny w Holandii, Francji i w pozosta-

Przemysł olejów smarowych.

Tajemnica niemieckiej produkcji smarów syntetycznych. Ch. J. Kelly, Petroleum Times, **50,** Nr 1271 (1946).

W miesięczniku „Nafta" 1947 (Nr 1 i 2) ukazało się dosłowne tłumaczenie powyższego artykułu, dokonane przez dr H. Bursztyna. Odbitki w cenie 30 zł są do nabycia w „Instytucie Naftowym" w Krośnie.

Publikacja obejmuje zestawienie sprawozdań CIOS i BIOS w odniesieniu do syntezy olejów samochodowych i lotniczych w oparciu o polimeryzację etylenu, olefinowych oraz parafinowych i aromatycznych węglowodorów. Bardzo interesujący, obszerny przegląd tych nowych metod obejmuje 11 str. druku i opiera się na 65 cytatach z literatury. (Li).

WIADOMOŚCI BIEŻĄCE

Zjednoczenie Przemysłu Nawozów Sztucznych przystępuje do remontu fabryki kwasu siarkowego w Gliwicach. Fabryka zbudowana została w 1930 r. przez firmę Luetjens i Ludewig, posiada cztery piece systemu „Hercules" i cztery komory. Zdolność produkcyjna wynosi 80 ton kwasu siarkowego 60° Be na dobę czyli 30.000 ton rocznie, przy przeróbce rocznej 6 800 ton pirytów. Produkcja w 1938 r. wyniosła 24 475 ton. Uruchomienie fabryki zależne jest od wielkości kredytów i dostaw surowca.

(Sabatowski).

* * *

Nowa holenderska fabryka azotowa

Holenderskie kopalnie państwowe zawarły kontrakt z brytyjską firmą „Power Gas Corp." na budowę fabryki azotowej o produkcji 100 t azotu dziennie. Gaz do syntezy będzie się wytwarzać w wielkich generatorach, zużywających 60 t koksu dziennie. Nowością jest tu to, że mimo użycia koksu projektuje się gazowanie ciągłe z dodatkiem tlenu. Wchodząca do generatora mieszanina powietrza, tlenu i pary ma taki skład, iż wytworzony gaz po konwersji tlenku węgla na wodór i oczyszczeniu zawiera azot i wodór w stosunku 1 : 3. Czyszczenie gazu przez wymycie CO_2 wodą pod ciśnieniem 15 atm. i wymycie CO roztworem miedzi pod 125 atm. ciśnienia, nie różni się od sposobu używanego w nowoczesnych syntezach amoniaku.

(Błasiak).

* * *

Czasopisma wydawane przez Amerykańskie Towarzystwo chemiczne. (American Chemical Society) jak „Industrial and Engineering Chemistry", „Journal of American Chemical Society", „Chemical and Engineering News", znane są oddawna ze swego wysokiego poziomu i wielkiej ilości interesujących prac. Po wojnie zajmują one niewątpliwie czołowe mejsce w światowej literaturze chemicznej, a publikacje innych krajów nie dorównują im nawet w przybliżeniu. Nic więc dziwnego, że wszystkie kraje, którym zależy na uzyskaniu wysokiego poziomu w nauce i technice prenumerują duże ilości tych czasopism.

Ciekawa wzmianka na ten temat znajduje się w raporcie sekretarza A. C. S., ogłoszonym w „Chem. and Eng. News" z dnia 10 października 1946 r. Pisze on co następuje: „Rząd rosyjski pozostaje w dalszym ciągu jednym z naszych najlepszych klientów. Płaci on subskrypcję za 2496 tomów, tj. o 53% więcej, niż w poprzednim roku. Czasopisma wysyłane poprzednio razem, wysyła się teraz bezpośrednio do poszczególnych adresantów Rosji".

Dla porównania podajemy, że do Polski przychodził w r. 1946 zdaje się tylko jeden egzemplarz „Industrial and Engineering Chem.", wraz z „Analitycal Edition" i „News" prenumerowany dzięki prywatnym zabiegom. W r. 1947 nie będzie zdaje się wiele lepiej. Obojętność z jaką spotykają się starania o zaopatrzenie w literaturę naukową i techniczną jest niewątpliwie zdumiewająca. Może podanie do wiadomości powszechnej pięknego przykładu danego przez rząd sowiecki, zmieni to nastawienie.

* * *

KOMUNIKATY

Sekcja Nieorganiczna Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego w Polsce odbyła swe organizacyjne zebranie w dniu 11. marca 1947r. w Gliwicach, w sali Hutniczego Instytutu Badawczego.

Zebranie zagaił inż. Błasiak (prezes Zarządu Oddziału Śląsko-Dąbrowskiego) witając zebranych i wyjaśniając cel zebrania, którym jest organizacja Sekcji Nieorganicznej Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego. Na propozycję inż. Błasiaka wybrano zarząd w składzie następującym:

Dyr. Bachleda — Huta Cynkowa Szopienice,

Inż. Błasiak — P. Z. F. A. Chorzów,

Dyr. Bobrownicki — Zjedn. Przem. Nawozów Sztucznych Gliwice,

Prof. Bretsznajder — Politechnika Śląska,

Inż. Szymusik — Zjedn. Przem. Nawozów Sztucznych Gliwice.

Przewodniczący zebrania dyr. Bachleda poprosił o wygłoszenie zapowiedzianych referatów.

Dyr. Ackerman wygłosił referat p. t.: „Zagadnienie kwasu siarkowego".

Autor zwiedził kolejno kopalnie blendy i pirytu, oraz fabryki kwasu siarkowego czynne i w odbudowie, badając obecne możliwości produkcyjne i perspektywy rozbudowy. W czasie inspekcji w październiku i listopadzie 1946 r. produkcja kopalń wynosiła około 7.000 t pirytu i markazytu razem. W kopalniach blendy koło Bytomia można zwiększyć wydobycie markazytu o kilkaset t/mies. przez rozbudowę flotacji. Wydobycie pirytu w kopalni „Staszic", wynoszące obecnie około 3.000 t/mies. po przeprowadzeniu inwestycji wzrośnie w 1949 r. do przeszło 5.000 t/mies.

Przemysł Cynkowy planuje budowę nowego oddziału kwasu siarkowego systemem wieżowym na 4.000 t/mies.; oddział ma być gotowy na koniec 1947 r., a wtedy przeprowadzi się remont oddziału kwasu siarkowego komorowego.

Ważnym problemem jest usprawnienie fabryki w Wałbrzychu, która planowana była na około 3.000 t kwasu 100%/mies., a daje około 800 t/mies. Odbudowa zdewastowanej fabryki w Gdańsku da około 1500 t/mies. Z początkiem 1947 r. ruszy fabryka dr May (Luboń) z produkcją 1800 t/mies. Odbudowę fabryki w Szczecinie należy przesunąć na plan dalszy.

W Wizowie, koło Laskowic znajduje się huta miedzi wraz z poważnie zawansowaną fabryką kwasu siarkowego w oparciu o anhydryty z Libichowa, o przypuszczalnej zdolności produkcyjnej 300 t kwasu na dobę. Kopalnie miedzi są obecnie zalane i odwodnienie potrwa czas dłuższy.

Zapotrzebowanie na kwas siarkowy 100% oblicza autor na:

	1947	1948	1949
	181.000 t	295.000 t	379.000 t
a t. zw. zredukowane zapotrzebowanie:		242.000 t	285.000 t;

zaś produkcję za IV kwartał 1946 r. na 11.830 t/mies. z tym, że w II półroczu 1947 r. wzrośnie ona, po przeprowadzeniu małych remontów do 22.000 t/mies. Należy już dziś przystąpić do budowy nowej fabryki celem pokrycia deficytu, jaki pojawi się w roku 1948; takim wyjściem jest odbudowa fabryki w Wizowie.

Dla obliczenia zapotrzebowania surowców autor zakłada 70% wykorzystanie siarki, które po remontach wzrośnie do 75%; zatem do produkcji 22.000 t kwasu 100%/mies. trzeba w 1947 r. 10.300 t siarki na miesiąc, w 1949 r. okrągło 13.800 t siarki miesięcznie.

Rudy wydobywane przez Zjednoczenie Przemysłu Cynkowego zawierają (koniec 1946 r.) 2.250 t S z blendy i 1.600 t S z pirytów i markazytów, razem 3.850 t/mies. Kopalnia „Staszic" przy produkcji 4.000 t/mies. da 1.700 t S. Przyjmując wzrost wydobycia rudy przez Zjednoczenie Przemysłu Cynkowego, o 450 t S miesięcznie, będzie do dyspozycji 6.000 t S na miesiąc, czyli deficyt do pokrycia z importu w 1947 r. wyniesie 4.300 t siarki (bez uwzględnienia produkcji siarki elementarnej). W 1949 r., po ukończeniu inwestycji kopalni „Staszic" deficyt wyniesie jeszcze 6.000 t, ze względu na równoległy wzrost produkcji kwasu. Zagadnienie to da się rozwiązać jedynie budową nowej fabryki, opartej o surowiec krajowy, a więc o anhydryt. Na zakończenie autor podał szereg wniosków krótko, średnio i długo-falowych, dotyczących odbudowy i rozbudowy przemysłu kwasu siarkowego.

Następnie wygłosił referat dyr. Bobrownicki pt.: „Fabryka kwasu siarkowego i cementu z anhydrytu w Wolfen". Referat ten umieszczamy w dosłownym brzmieniu w niniejszym zeszycie.

Fabryki kwasu siarkowego z gipsu, ściśle biorąc z anhydrytu, zaczęto budować dopiero na krótko przed wojną; fabryka w Wolfen, o której tu jest mowa, została uruchomiona w 1938 r., a rozbudowę ukończono w 1942 r. Obejmuje ona 4 piece i 8 aparatów kontaktowych i jest zupełnie nieuszkodzona działaniami wojennymi.

Proces polega na redukcji anhydrytu koksem w temperaturze 1.400°, przy równoczesnym dodatku gliny i tlenku żelaza jako topników. Reakcję prowadzi się w piecu obrotowym długości 70 m. Przy pełnym naładowaniu piec przerabia około 250 t mączki surowej na dobę, dając około 100 t SO_3 i 120—125 t klinkieru na dobę. Bezwodnik siarkawy poprzez wymienniki cieplne idzie na kontakt wanadowy trójstopniowy, gdzie przereagowuje z wydajnością 97,2%.

Koszt produkcji, obliczony według cyfr zużycia i cen przedwojennych wynosi około 31 zł/t SO_3, czyli 25 zł/t H_2SO_4 bez uwzględnienia kosztu napraw i amortyzacji. Po doliczeniu amortyzacji w wysokości 5 zł i kosztów utrzymania w kwocie 13 zł, koszt własny wyniesie około 43 zł/t H_2SO_4, czyli, że kwas z gipsu wytrzymuje konkurencję z kwasem opartym o piryty.

Po referatach dyr. Bachleda podziękował prelegentom, którzy nawiązali do tradycji przedwojennych, kiedy sprawa kwasu siarkowego była również szczegółowo omawiana na Sekcji Nieorganicznej Związku Inżyn. Chemików i badana laboratoryjnie przez Politechnikę Warszawską, a na skalę techniczną przez Cementownię „Saturn". W obecnych warunkach winniśmy dążyć wszelkimi siłami do produkcji mocnego kwasu.

W dyskusji zabrał głos dyr. Stojek, pytając, jakie jest zużycie masy kontaktowej i jak często występują objawy zatrucia? Jaki gips stosuje się w procesie fabrykacyjnym? Czy koszta amortyzacji w kwocie 5 zł nie są zbyt niskie?

Dyr. Bobrownicki wyjaśnia, że raport komisji angielskiej podaje czas trwania katalizatora na 2 lata, co do gipsu, podana jest tylko analiza, a jeśli idzie o koszta amortyzacji, to nie są one za niskie, gdyż drugi produkt (cement) również ponosi koszta amortyzacji.

Inż. Błasiak dodaje, że według ostatnich opublikowanych danych, dotyczących fabryki w Billingham, która stosuje kontakt platynowy, co świadczy o dużej czystości gazów reakcyjnych, anhydryt jest 90%, a produkcja wynosi około 300 t kwasu na dobę.

Następnie dyr. Holtorp zapytuje, jak wygląda sytuacja na kopalni „Staszic", jakie są zasoby pirytowe, jak wygląda organizacja produkcji kwasu siarkowego i czy jest jakaś instytucja, która obejmuje całość gospodarki. Obecnie 1 t kwasu siarkowego w jednej fabryce kosztuje dwa razy drożej niż w fabryce drugiej.

Dyr. Bachleda przyznaje rację dyr. Holtorpowi, że lepiej byłoby, gdyby jedna instytucja mogła ująć całą gospodarkę w swoje ręce i miała możność dysponowania całością, ale ze względu na rozparcelowanie fabryk kwasu po różnych Zjednoczeniach jest to obecnie niemożliwe.

Dyr. Holewiński podaje, że kopalnia „Staszic" została uruchomiona w marcu 1945 r. dzięki wysiłkom nielicznego, ocalałego personelu. Warunki komunikacyjne są fatalne; podczas roztopów jesiennych i wiosennych tylko konno można do kopalni się przedrzeć. Kopalnia połączona jest kolejką leśną długości 38 km ze stacją w Zagnańsku; obecnie buduje się szosę długości 11 km, celem dołączenia się do sieci drogowej. Kopalnia ma 15 poziomów, nachylenie złoża około 45°, a charakter jest bardzo kapryśny. Praca inż. Hoborskiego szacuje zapasy prawdopodobne na około 2.000.000 t; ze względu na obecność wysoko procentowych syderytów i hematytów 50%-wych, kopalnia należy do Zjednoczenia Kopalń Rud Żelaznych. Przy odbudowie pirytów koniecznym jest usunięcie zalegających rud, co wybitnie utrudnia i podraża pracę. Piryt należy do dobrych, zawiera bardzo mało arsenu i miedzi; wypałki dają się przerabiać w hutnictwie bez większych kłopotów. Produkcja w czasie wojny wynosiła 8.000 t pirytu/mies. Dzięki ulepszeniu i inwestycjom spodziewają się osiągnąć w bieżącym roku 4.000 t/mies. Innym surowcem mogłaby być siarka rodzima, której złoża znajdują się w Swoszowicach koło Krakowa, w dolinie Nidy i Czarkowy, poza tym w grę wchodziłaby siarka z masy czyszczącej.

Inż. Szymusik zwraca uwagę, że według oceny dr Chorążego ilość siarki związanej w masie pogazowej waha się obecnie około 2.800 t S rocznie. Po uwzględnieniu wszystkich źródeł i zmianie metod usuwania H_2S można by dojść do 6.000 t; ilość ta w żadnym wypadku nie rozwiąże problemu surowcowego.

Dyr. Syryczyński interesuje się wytrzymałością pieca obrotowego przy tej temperaturze i dokładnością

odpylania; zauważa, że kwas słaby również jest potrzebny w przemyśle i nie można tej produkcji zaniedbywać.

Według informacji dyr. Bobrownickiego odpylanie jest bardzo dokładne. Jeśli idzie o masę czyszczącą, to Anglia przerabia całą ilość, t. j. 200.000 t/rocznie jedyne trudności wnosi wilgoć i opanowanie egzotermiczności procesu. W Leuna używano instalacji do produkcji siarczanu amonu z gipsu i soli amonowych.

Dyr. Ackerman przedstawia trudności w organizacji przemysłu kwasu siarkowego ze względu na rozbicie po różnych Zjednoczeniach. Czynnikiem koordynującym jest tu Departament Planowania. Jeśli idzie o kwas siarkowy z gipsu, to stosować można jedynie metodę suchą; poważną trudnością jest dobór procentu węgla dla redukcji, a uruchomienie jest bardzo trudne. Patent czeski Korzusa polega na przeróbce gipsu z bauksytami w piecu z płaszczem wodnym; jako produkt otrzymuje się cenny alkacement.

W okolicy Bolesławca, w Wizowie znajduje się bardzo zaawansowana huta miedzi, która zamiast wapniaka jako topnika stosuje gips. W wyniku procesu otrzymuje się miedź, surowiec do przeróbki na glin i kwas siarkowy; przypuszczalna produkcja może wynosić 100.000 t/rok. Kopalnie rudy są zalane, ale można się oprzeć o pokłady doskonałego anhydrytu (97%) w Złotorii, względnie o kopalnie w Libichowie (30% gipsu, 70% anhydrytu). Kity „Stella" są bardzo dobre i wytrzymują konkurencję zagraniczną.

Dyr. Bachleda podał do wiadomości przyznanie kredytów na rozbudowę oddziału kwasu siarkowego systemem wieżowym w Szopienicach i zakończył zebranie, dziękując obecnym za przybycie i zainteresowanie tematem.

Obecnych 74 osób.

* * *

I Zjazd Delegatów Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego w Polsce.

Zjazd odbył się w dniu 23 marca 1947 r. w gmachu Hutniczego Instytutu Badawczego w Gliwicach, przy udziale dyr. Departamentu Kadr, inż. J. Pomorskiego, który został powołany do Prezydium w charakterze wiceprzewodniczącego Zjazdu.

Zjazdowi przewodniczył naczelny dyrektor CZPCh. prof. dr Aleksander Zmaczyński. W skład Prezydium weszli koledzy: dyr. inż. Szefer, prof. Leśniański, dr Stobiecki, generalny sekretarz NOT inż. Ciecióra, na sekretarzy Zjazdu powołano kolegów: inż. Pukasa i mgr. Landauową. Na Zjazd Delegatów przybyli przedstawiciele wszystkich oddziałów Stowarzyszenia, z wyjątkiem Dolnośląskiego i Pomorskiego, w liczbie 47.

Zgodnie z porządkiem dziennym obrad składali sprawozdania. dr Roga — z działalności Zarządu Głównego Stowarzyszenia, inż. Tomaszewski — sprawozdanie finansowe, oraz poszczególni przedstawiciele sprawozdania z działalności swych oddziałów.

Po przerwie obiadowej dokonano wyboru prezesa, 5 członków Zarządu i jednego zastępcy. Przez głosowanie przeszli koledzy: dr Roga, inż. Chorążyna-Starczewska, inż. Sapiński, dr Stobiecki, inż. Niewiadomski, mgr. Kaszuba i inż. Hirszowska.

W dalszym biegu obrad przeprowadzono dyskusję nad programem pracy nowego Zarządu i preliminarzem budżetowym, oraz nad wnioskami, zgłoszonymi przez Zarząd Główny Stowarzyszenia i poszczególne oddziały.

Obrady zakończyły się o godz. 20-ej.

Na wniosek oddziału Łódzkiego Zjazd Delegatów Stowarzyszenia postanowił wystosować na ręce wiceministra inż. Rumińskiego, telegram z zapewnieniem, że Inżynierowie i Technicy Przemysłu Chemicznego dołożą wszelkich starań, celem realizacji trzyletniego planu gospodarczego.

W następnym zeszycie „Przeglądu Chemicznego" zamieścimy dokładne sprawozdanie z przebiegu obrad tego Zjazdu.

* * *

Pośród mieszkających na Śląsku dawnych członków „Polskiego Towarzystwa Chemicznego" powstała myśl utworzenia w łonie tego Towarzystwa osobnego oddziału np. Śląsko - Dąbrowskiego, zamiast dawnego oddziału Krakowsko - Śląskiego. Celem ukonstytuowania funkcyj P. T. Ch. na Śląsku i ewentualnie także ukonstytuowania nowego oddziału, a następnie także celem odbioru pierwszego zeszytu „Roczników Chemii", który obecnie się ukazał, uprasza się o łaskawe podanie imiennych zgłoszeń i adresów przez dawnych członków P. T. Ch. na ręce prof. dra A. Joszta, Gliwice, ul. Strzody 28, (Dziekanat Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej).

Spis członków Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego w Polsce Oddz. Śląsko-Dąbrowski

(Przyjęci do Stowarzyszenia dnia 11. XII. 1946 r., zgodnie z § 9 i 42.) L. 46/47.
(4-ta lista dodatkowa do L.: 14/46 r.).

Lp.	Nazwisko i Imię	Dyplom	Miejsce zatrudnienia
221.	Baczyński Alfred	techn. mech.	Kier. biura w P.F.Z.A. w Chorzowie III, zam. Chorzów I, Rejtana 4
222.	Batorski Stefan	inż. chem.	v-szef Wydz. P.F.Z.A. w Chorzowie III, zam. Chorzów I, ul. 1 maja 11 a
223.	Jędrysik Henryk	techn. chem.	asyst. labor. „Hajduki", zam. Piotrowice Śl., ul. Rymera 8
224.	Kochanowski Ludwik	inż. chem.	Kier. biura P.F.Z.A. w Chorzowie III, zam. Bytom, ul. Jaronia 7
225.	Leszczyński Witold	techn. chem.	asyst. ruchu P.F.Z.A. w Chorzowie III, zam. Chorzów III, Narutowicza 6
226.	Meinert Józef	mistrz	Mistrz masz. P.F.Z.A. w Chorzowie III, zam. Chorzów III, Krasińskiego 3
227.	Piasecki Jan Kaz.	inż. chem.	Inż. ruchu P.F.Z.A. w Chorzowie III, zam. Chorzów I, Dworcowa 1, m. 6

L. p.	Nazwisko i imię	Dyplom	Miejsce zatrudnienia
228.	Przybylik Bronisław	mistrz	Mistrz ruchu P.F.Z.A. w Chorzowie III, zam. Chorzów III, Lwowska 38
229.	Stępniak Henryk	techn. chem.	Techn. labor. P.F.Z.A. w Chorzowie III, zam. Bytom, ul. Smolenia 14
230.	Wichary Alojzy	techn. mech.	Zast. Kier. Oddz. P.F.Z.A. w Chorzowie III, zam. Chorzów I, ks. Gałeczki 2
231.	Wolfram Wiesław	abs. Uniw.	Asystent labor. P.F.Z.A. w Chorzowie III, zam. Chorzów III, Sypialnia P.F.Z.A.

(Przyjęci do Stowarzyszenia dnia 4. lutego 1947 r., zgodnie z § 9 i 42.) L. 47/47.
(5-ta lista dodatkowa do L.: 14/46 r.).

L. p.	Nazwisko i imię	Dyplom	Miejsce zatrudnienia
232.	Brożek Emil	inż. chem.	Zast. kier. Koksowni w Knurowie, zam. Knurów, ul. Dworcowa 36
233.	Celka Franciszek	mistrz	Nadmistrz Koksowni Knurów, zam. Knurów, ul. Dworcowa 31
234.	Chodecka Zofia	inż. chem.	Kier. labor. Górno-Śl. Wytw. Farb i Przetw. Chem., Katowice - Ligota, zam. Ligocka 123
235.	Cichos Teofil	inż. chem.	Kier. Koksowni i Fabr. prod. węglopoch. „Knurów", zam. Knurów.
236.	Gaś Karol	stud. Politech.	Kier. Państw. Wytw. Farb i Lakierów w Cieszynie, zam. Goleszów, nr. 219
237.	Głowacki Janusz	mgr chem.	Główny inż. chem. Fabr. Chem. Radocha, zam. Sosnowiec, Stalina 19, m. 8
238.	Górecki Józef	abs. Polit.	Kier. Górno-Śl. Wytw. Farb i Przetw. Chem., Katowice-Ligota, zam. ul. Ligocka 123
239.	Gregor Antoni	inż. chem.	Kier. labor. Koksowni Knurów, zam. Knurów, ul. Wilsona
240.	Grząbkowiak Fr.	mistrz	Mistrz oddz., zam. Katowice - Ligota
241.	Jankowski Mieczysław	techn. chem.	Dyr. techn. Fabr. Chem. „Radocha", zam. Sosnowiec, Radocha 6
242.	Jungowski Stefan	techn. chem.	Asyst. labor. Wytw. Mat. Wyb. w Krupskim - Młynie, zam. Krupski-Młyn, pow. Strzelce
243.	Kończewicz Stanisław	techn. elektr.	Dyr. adm. P.F.Z.A. w Chorzowie III, zam. Chorzów I, ul. 1-go Maja 11 a
244.	Koper Stanisław	techn. mech.	Kier. działu mech. Fabr. Chem. „Radocha", zam. Sosnowiec, ul. Radocha 6, m. 11
245.	Lelakowski Leon	techn. chem.	Kier. labor. w Fabr. Amoniaku Synt. w Knurowie, zam. Oświęcim, ul. Jagiełły 37
246.	Lemańczyk Karol	dr chem.	Dyrektor Fabr. Chem. „Radocha", zam. Sosnowiec, Fabr. „Radocha"
247.	Makowiecki Henryk	techn. bud.	Kier. działu budowl.-gospod. Koksowni Knurów, zam. Knurów, ul. Gliwicka 12
248.	Osuchówna Wacława	abs. Uniw.	p. o. kier. labor. Fabr. Chem. „Radocha", zam. Niwka, pow. Będzin, Kopalniana 12
249.	Piątek Jerzy	techn. chem.	Asystent ruchu w Koksowni Knurów, zam. Ornontowice, Orzeska 11
250.	Piechota Aleksander	inż. chem.	Kier. labor. Kop. Nowy Orzeł-Biały, zam. Tarnowskie-Góry, ul. Sienkiewicza 32
251.	Pociej Stanisław	inż. chem.	Kier. działu Wytw. Mat. Wybuch. w Krupskim-Młynie, zam. Krupski-Młyn
252.	Śliwa Jan	techn. chem.	St. asystent labor. anal. P.F.Z.A. Chorzów III, Chorzów III, ul. Hallerczyków 5/8
253.	Szołtysik Renard	techn. chem.	Kier. planow. i statyst., zam. Katowice, ul. Wincentego Pola 6
254.	Tarchalska Hanna	inż. chem.	Kier. referatu wydz. planowania w Zj. Przem. Koksochem. w Zabrzu, zam. Zabrze, ul. Wallek-Walewskiego 25, m. 5
255.	Wiechoczek Jan	mistrz	Kier. ruchu w Fabr. Górno-Śl. Wytw. Farb i Przetw. Chem., Katowice-Ligota, zam. Katowice-Ligota, ul. Ligocka 123
256.	Wilczyński Ryszard	inż. chem.	Kier. labor. Huty Cynkowej „Wełnowiec", zam. Wełnowiec, ul. Kościuszki 42
257.	Wiśniewska Janina	inż. chem.	Insp. techn. C.Z.P.Ch. w Gliwicach, zam. Gliwice
258.	Wydra Paweł	techn. chem.	Asyst. labor. Zakł. Chem. „Hajduki", zam. Dąbrówka-Wielka, ul. Ks. Rychela 18

(Przyjęci do Stowarzyszenia dnia 25 lutego 1947 r., zgodnie z § 9 i 42.) L. 62/47.
(6-ta lista dodatkowa do L.: 14/46 r.).

L. p.	Nazwisko i imię	Dyplom	Miejsce zatrudnienia
259.	Budny Roman	techn. chem.	Kier. techn. i prod. w firmie „Strem" w Strzemieszycach, zam. Strzemieszyce, ul. Pilicka 27
260.	Grzanka Lucjan	techn. chem.	Chemik-laborant w Zakł. Chem. „Strem" w Strzemieszycach, zam. Dąbrowa Górnicza, ul. Kolejowa 20
261.	Hobler Tadeusz	inż. mech.	Nacz. Dyr. G.B.I.O. w Gliwicach, ul. Łabędzka 11 a
262.	Kadłubowski Lesław	inż. chem.	Dyr. Huty Cynkowej i Walcowni Cynku, Wełnowiec G/Śl., zam. Wełnowiec, ul. Poniatowskiego 4
263.	Knabe Michał	inż. bud. masz.	Dyr. Zakł. Chem. „Strem" w Strzemieszycach, zam. Strzemieszyce, ul. Pilicka 27
264.	Krzetuski Artur	inż. mech.	Kier. Wydz. Ogóln. i sekret. G.B.I.O. w Gliwicach, ul. Łabędzka 11 a
265.	Łuckoś Aleksander	techn. mech.	Asyst. ruchu Zakł. Chem. „Strem" w Strzemieszycach, zam. Strzemieszyce, ul. Kościelna 68
266.	Miodyński Jan	inż. mech.	Konstr. G.B.I.O. w Gliwicach, ul. Łabędzka 11 a, zam. Gliwice, ul. Mikołowska 13 a
267.	Podwysocki Konstanty	inż. chem.	Dyr. Gazowni w Chorzowie, zam. Zabrze, ul. Floriana 6/3
268.	Środulski Jan	inż. chem.	Sekretarz redakcji „Przeglądu Chemicznego" w Gliwicach, zam. Gliwice, ul. Zawiszy Czarnego 16/2

Sprostowanie zauważonych błędów w spisie członków Stowarzyszenia, przesłane przez członków, umieścimy w następnym zeszycie.

OD REDAKCJI.

Artykuły i notatki prosimy nadsyłać w postaci jednostronnych maszynopisów, w dwu egzemplarzach. Maszynopis powinien posiadać margines z lewej strony. Pisownia z 1936r. Proste wzory matematyczne należy podawać w tekście starannym ręcznym pismem. Złożone wzory matematyczne i strukturalne chemiczne prosimy podawać w formie nadającej się do wykonania kliszy drukarskiej, a więc pisane ręcznie tuszem na kalce lub białym bristolu.

Rysunki i wykresy należy wykonać tuszem na kalce lub białym bristolu, w powiększeniu od $1\frac{1}{2}$ do 3-krotnym, opisane tylko zwyczajnym ołówkiem; grubość linij powinna uwzględniać pomniejszenie. Miejsce dla rysunków i wykresów należy zaznaczyć w tekście liczbami porządkowymi.

Autorowie artykułów oryginalnych otrzymują bezpłatnie 50 odbitek. Za umieszczone artykuły i notatki wypłacamy honoraria autorskie; referaty z literatury naukowej obcej honorować będziemy wyższą stawką.

Redakcja zastrzega sobie prawo odrzucenia artykułów w razie uznania za nienadające się do druku, oraz prawo modyfikacji (w porozumieniu z autorem). Rękopisów nie zwraca się.

Prenumerata: za drugi kwartał 1947 r. wynosi 300 zł.

Komplety IV rocznika do nabycia w administracji pisma po 300 zł.

Ceny ogłoszeń: według umowy.

Rachunek bieżący: P. K. O. Katowice, Nr. III — 5226.

CZAS ODNOWIĆ PRENUMERATĘ

Wydawca: Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego w Polsce

Redaktor: Prof. dr Wacław Leśniański. Sekretarz redakcji: Inż. Marek Bartko.

Redakcja i Administracja: Gliwice, ul. M. Strzody 23. Telefon: 39-09.

R. 390113 Drukarnia Nr. 4 Gliwice, ul. M. Strzody 9.